

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-340793

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

H05F 1/02

H01J 9/24

H01J 29/87

H01J 31/12

(21)Application number : 09-360957

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.12.1997

(72)Inventor : TAKAGI HIROTSUGU
OSATO YOICHI
OGURI NOBUAKI
OKAMURA YOSHIMASA
KURODA KAZUO
KUSAKA TAKAO

(30)Priority

Priority number : 08350127

Priority date : 27.12.1996

Priority country : JP

08350128

27.12.1996

JP

09 88514

07.04.1997

JP

09 88515

07.04.1997

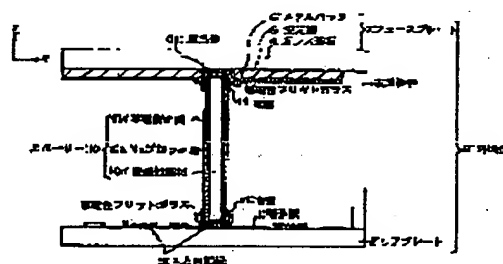
JP

(54) ANTISTATIC FILM, IMAGE-FORMING DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antistatic film, capable of reducing charging within a container containing an electron emission element by including a nitrogen compound which contains a transition metal and Al, Si, or B.

SOLUTION: Nitrogen content of a nitrogen compound of aluminum, silicon, or boron is 60% or more. An antistatic film for a spacer which is easy to be controlled to a specific desirable resistance as the antistatic film and hardly varies the resistance value in a heating process, such as a frit sealing process in an oxidizing atmosphere is obtained. A spacer 10 is formed by forming an antistatic film 10c on the surface of an insulating base material. The spacer 10 is arranged to prevent the breakage or deformation of a vacuum envelope 8 caused by the atmospheric pressure caused by making the inside of the envelope 8 vacuum. An insulating base material 10a is preferably a material with high strength and high heat resistance, such as glass or ceramic in order to support the atmospheric pressure applied to a face plate 7 and a rear plate 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3302313

[Date of registration]

26.04.2002

Searching PAJ

2/2 ページ

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-340793

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51)Int.Cl.⁸
H 0 5 F 1/02
H 0 1 J 9/24
29/87
31/12

識別記号

F I
H 0 5 F 1/02 E
H 0 1 J 9/24 B
29/87
31/12 C

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 29 頁)

(21)出願番号 特願平9-360957

(22)出願日 平成9年(1997)12月26日

(31)優先権主張番号 特願平8-350127

(32)優先日 平8(1996)12月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平8-350128

(32)優先日 平8(1996)12月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-88514

(32)優先日 平9(1997)4月7日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 高木 博嗣

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 大里 陽一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 大栗 宣明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 山下 稔平

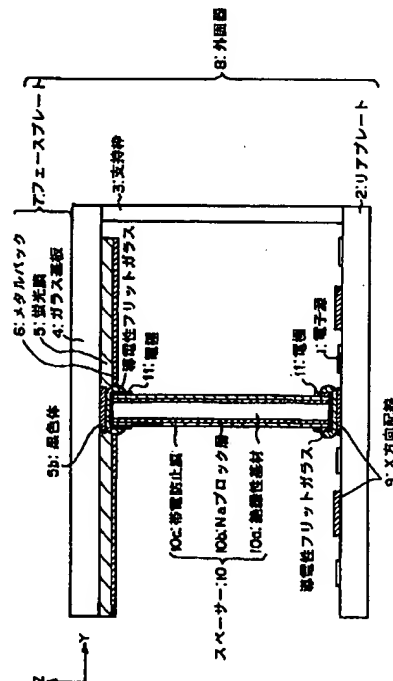
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 帯電防止膜、及び、画像形成装置とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 成膜の再現性が難しい、熱工程で抵抗値が変化しやすい。

【解決手段】 遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物を有する帯電を緩和するための膜。外囲器8内に、電子放出素子1、画像形成部材5、及び、スペーサ10とを備える画像形成装置において、前記スペーサ10は基材表面に、上記膜10cを有するスペーサである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物を有することを特徴とする帯電を緩和するための膜。

【請求項2】 前記遷移金属が、クロム、チタン、タンタル、モリブデン、タングステンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項3】 10nm～1μmの範囲内の膜厚を有する請求項1に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項4】 絶対値が1%以下の負の抵抗温度係数を有する請求項1に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項5】 遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物を有し、前記アルミニウム、前記珪素、あるいは、前記硼素の窒化率が60%以上であることを特徴とする帯電を緩和するための膜。

【請求項6】 前記遷移金属が、クロム、チタン、タンタル、モリブデン、タングステンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項7】 10nm～1μmの範囲内の膜厚を有する請求項5に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項8】 絶対値が1%以下の負の抵抗温度係数を有する請求項5に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項9】 遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物と、その膜表面に酸化物を有することを特徴とする帯電を緩和するための膜。

【請求項10】 前記酸化物が、遷移金属の酸化物である請求項9に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項11】 前記酸化物が、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む酸素化合物である請求項9に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項12】 前記遷移金属が、クロム、チタン、タンタル、モリブデン、タングステンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項9に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項13】 10nm～1μmの範囲内の膜厚を有する請求項9に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項14】 前記窒素化合物が、絶対値が1%以下の負の抵抗温度係数を有する請求項9に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項15】 遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物を有し、該アルミニウム、該珪素、あるいは、該硼素の窒化率が60%以上であり、更に、その膜表面に酸化物を有することを特徴とする帯電を緩和するための膜。

【請求項16】 前記遷移金属が、クロム、チタン、タンタル、モリブデン、タングステンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項15に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項17】 10nm～1μmの範囲内の膜厚を有する請求項15に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項18】 前記窒素化合物が、絶対値が1%以下の負の抵抗温度係数を有する請求項15に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項19】 前記酸化物が、遷移金属の酸化物である請求項15に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項20】 前記酸化物が、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む酸素化合物である請求項15に記載の帯電を緩和するための膜。

【請求項21】 外囲器内に、電子放出素子、画像形成部材、及び、スペーサとを備える画像形成装置において、前記スペーサは基材表面に、請求項1～20のいずれかに記載の帯電を緩和するための膜を有するスペーサであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項22】 前記帯電を緩和するための膜は、膜厚が10nm～1μmの範囲内で、放出電子の加速電圧をVaとしたときの比抵抗が $10^{-7} \times Va^2 \sim 10^5 \Omega m$ 範囲内にあり、絶対値が1%以下の負の抵抗温度係数を有する請求項21に記載の画像形成装置。

【請求項23】 前記基材は、Naを含有する基材であり、前記基材と前記窒素化合物の被膜との間にNaブロック層を有する請求項21に記載の画像形成装置。

【請求項24】 前記スペーサは、前記外囲器内に配置された電極部材に接続されている請求項21に記載の画像形成装置。

【請求項25】 前記電極部材は、前記電子放出素子に駆動電圧を印加するための電極である請求項24に記載の画像形成装置。

【請求項26】 前記電極部材は、前記画像形成部材に設けられた放出電子の加速電極である請求項24に記載の画像形成装置。

【請求項27】 前記スペーサは、その両端部間で電位差が生じるように該両端部に電圧が印加されている請求項21に記載の画像形成装置。

【請求項28】 前記スペーサは、前記電子放出素子に駆動電圧を印加するための電極と前記画像形成部材に設けられた放出電子の加速電極とに接続されている請求項21に記載の画像形成装置。

【請求項29】 前記電子放出素子が、冷陰極型の電子放出素子である請求項21～28のいずれかの請求項に記載の画像形成装置。

【請求項30】 前記電子放出素子が、表面伝導型電子放出素子である請求項29に記載の画像形成装置。

【請求項31】 外囲器内に、電子放出素子、画像形成部材、及び、スペーサとを備える画像形成装置の製造方法において、基材表面に請求項1～8のいずれかに記載の帯電を緩和するための膜を被覆しスペーサを形成する工程と、該スペーサ、電子放出素子、及び、画像形成部材を外囲器内に配置後、該外囲器を非酸化雰囲気とし

て、該外囲器の封着を行う工程を有することを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項32】 前記非酸化雰囲気は、窒素雰囲気である請求項31に記載の画像形成装置の製造方法。

【請求項33】 外囲器内に、電子放出素子、画像形成部材、及び、スペーサとを備える画像形成装置の製造方法において、基材表面に請求項9～20のいずれかに記載の帯電を緩和するための膜を被覆しスペーサを形成する工程と、該スペーサ、電子放出素子、及び、画像形成部材を外囲器内に配置後、該外囲器の封着を行う工程を有することを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項34】 前記膜の被覆は、前記基材を加熱しながら前記窒素化合物を該基材に堆積させる工程を有する請求項33に記載の画像形成装置の製造方法。

【請求項35】 前記膜の被覆は、前記基材に電圧をかけながら前記窒素化合物を該基材に堆積させる工程を有する請求項33に記載の画像形成装置の製造方法。

【請求項36】 前記封着は、酸化雰囲気中で行われる請求項33に記載の画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子を内包する容器内に配置される帯電防止膜、及び、容器内に、電子放出素子と画像形成部材とスペーサとを備える画像形成装置、更には、該画像形成装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】奥行きが薄い平面型ディスプレイは省スペースかつ軽量であることから、ブラウン管型ディスプレイに置き変わるものとして注目される。現在平面型ディスプレイには液晶型、プラズマ発光型、マルチ電子源を用いたものがある。プラズマ発光型およびマルチ電子源ディスプレイは視野角が大きく、画質がブラウン管並みであるために高品位な画像の表示が可能である。

【0003】図14は多数の微小な電子源を使用したディスプレイの断面模式図であり、51がガラスからなるリアプレート52上に形成された電子源、54は蛍光体等が形成されたガラスからなるフェースプレートである。電子源は高密度化が可能な円錐状あるいは針状の先端から電子を電界放出させる電界放出型電子放出素子あるいは表面伝導型電子放出素子などの冷陰極型電子放出素子が開発されている。この図14は電子源を駆動するための配線は省略してある。ディスプレイの表示面積が大きくなるにしたがい、内部の真空と外部の大気圧差による基板の変形を抑えるためリアプレートおよびフェースプレートを厚くする必要がある。これはディスプレイの重量を増加させるのみならず、斜めから見たときに画像のひずみをもたらす。そこで、比較的薄いガラス板を使用して大気圧を支えるためリアプレートとフェースプレートとの間はスペーサあるいはリブと呼ばれる構造支

持体が用いられる。電子源が形成されたリアプレートと蛍光体が形成されたフェースプレートとの間は通常サブミリないし数ミリに保たれ、前述したように内部は高真空に保持されている。

【0004】電子源からの放出電子を加速するために電子源と蛍光体との間には数百V以上の高電圧が不図示のアノード電極（メタルバック）に印加されている。すなわち、蛍光体と電子源との間には電界強度にして1kV/mmを超える強電界が印加されるため、スペーサ部での放電が懸念される。また、スペーサは近傍電子源から放出された電子の一部が当たることにより、あるいは放出電子によりイオン化した正イオンがスペーサに付着することにより帯電をひきおこす。スペーサの帯電により電子源から放出された電子はその軌道を曲げられ、蛍光体上の正規な位置とは異なる場所に到達し、表示画像を前面ガラスを介して見たとき、スペーサ近傍の画像がゆがんで表示される。

【0005】この問題点を解決するために、スペーサに微小電流が流れるようにして帯電を除去する提案がなされている（特開昭57-118355号公報、特開昭61-124031号公報）。そこでは絶縁性のスペーサの表面に高抵抗薄膜を形成することにより、スペーサ表面に微小電流が流れるようにしている。ここで用いられている帯電防止膜は酸化スズ、あるいは酸化スズと酸化インジウム混晶薄膜や金属膜である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来例に使用された酸化スズ等の薄膜はガスセンサに応用されるほど酸素等のガスに敏感なため雰囲気でその抵抗値が変化しやすい。また、これらの材料や金属膜は比抵抗が小さいために高抵抗化するには島状に成膜したり、極めて薄膜化する必要がある。

【0007】すなわち、従来の高抵抗膜は成膜の再現性が難しかったり、ディスプレイ作製工程でのフリット封着やベーキング（ディスプレイ内を真空に引きながら加熱する工程）といった熱工程で抵抗値が変化しやすいという欠点がある。

【0008】本発明は、上述の問題に鑑みなされた発明であって、その主たる目的は、電子放出素子を内包する容器内の帯電を低減する帯電防止膜を提供することにある。

【0009】また、本発明の目的は、熱的に安定な、上記帯電防止膜を提供することにある。

【0010】また、本発明の目的は、放出電子への悪影響を低減し得る、上記帯電防止膜を提供することにある。

【0011】また、本発明の目的は、帯電が低減されるスペーサを備える画像形成装置を提供することにある。

【0012】また、本発明の目的は、熱的に安定な、上記スペーサを備える画像形成装置を提供することにあ

る。

【0013】また、本発明の目的は、スペーサによる放出電子への悪影響が低減され、画像形成部材への照射位置ずれの極力少ない画像形成装置を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の帯電を緩和するための膜は、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物を有することを特徴とするものである。

【0015】本発明の帯電を緩和するための膜は、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物を有し、前記アルミニウム、前記珪素、あるいは、前記硼素の窒化率が60%以上であることを特徴とするものである。

【0016】本発明の帯電を緩和するための膜は、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物と、その膜表面に酸化物を有することを特徴とする。

【0017】本発明の帯電を緩和するための膜は、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは、硼素とを含む窒素化合物を有し、該アルミニウム、該珪素、あるいは、該硼素の窒化率が60%以上であり、更に、その膜表面に酸化物を有することを特徴とする。

【0018】本発明の画像形成装置は、外囲器内に、電子放出素子、画像形成部材、及び、スペーサとを備える画像形成装置において、前記スペーサは基材表面に、上記のいずれかの帯電を緩和するための膜を有するスペーサであることを特徴とする。

【0019】本発明の画像形成装置の製造方法は、外囲器内に、電子放出素子、画像形成部材、及び、スペーサとを備える画像形成装置の製造方法において、基材表面に上記のいずれかの帯電を緩和するための膜を被覆しスペーサを形成する工程と、該スペーサ、電子放出素子、及び、画像形成部材を外囲器内に配置後、該外囲器を非酸化雰囲気として、該外囲器の封着を行う工程を有することを特徴とする。

【0020】本発明の画像形成装置の製造方法は、外囲器内に、電子放出素子、画像形成部材、及び、スペーサとを備える画像形成装置の製造方法において、基材表面に上記のいずれかの帯電を緩和するための膜を被覆しスペーサを形成する工程と、該スペーサ、電子放出素子、及び、画像形成部材を外囲器内に配置後、該外囲器の封着を行う工程を有することを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に詳述される帯電防止膜は、電子放出素子を用いた画像形成装置のスペーサ表面に適用されるのが本発明において好ましい態様であるが、該画像形成装置と同様に、容器内に電子放出素子を内包する装置で、上述同様の問題を生じるような場合において

は、該容器内面あるいは容器内に配置された部材表面に適用することで、上述した帯電による放出電子の軌道への悪影響を低減でき、あるいは、装置の製造時の熱工程による該帯電防止膜の特性変化を低減することができるといった同様の効果を得ることができる。

【0022】帯電防止膜は絶縁性基材の表面を導電性膜で被覆することにより、絶縁性基材表面に蓄積した電荷を除去するものであり、通常、帯電防止膜の表面抵抗（シート抵抗 R_s ）が $10^{12}\Omega$ 以下であることが望ましい。さらに、十分な帯電防止効果を得るためにはより低い抵抗値であればよく $10^{11}\Omega$ 以下であることが好ましく、より低抵抗であれば除電効果が向上する。

【0023】帯電防止膜を上記ディスプレイのスペーサに適用した場合においては、スペーサの表面抵抗値 R_s は帯電防止および消費電力からその望ましい範囲に設定される。シート抵抗の下限はスペーサにおける消費電力により制限される。低抵抗であるほどスペーサに蓄積する電荷を速やかに除去することが可能となるが、スペーサで消費される電力が大きくなる。スペーサに使用する帯電防止膜としては比抵抗が小さい金属膜よりは半導電性の材料であることが好ましい。その理由は比抵抗が小さい材料を用いた場合、表面抵抗 R_s を所望の値にするためには帯電防止膜の厚みを極めて薄くしなければならないからである。薄膜材料の表面エネルギーおよび基板との密着性や基板温度によっても異なるが、一般的に10nmより小さい薄膜は島状となり、抵抗が不安定で成膜再現性に乏しい。

【0024】従って、比抵抗値が金属導電体より大きく、絶縁体よりは小さい範囲にある半導電性材料が好ましいのであるが、これらは抵抗温度係数が負の材料が多い。抵抗温度係数が負であると、スペーサ表面で消費される電力による温度上昇で抵抗値が減少し、さらに発熱し温度が上昇しつづけ、過大な電流が流れる、いわゆる熱暴走を引き起こす。しかし、発熱量すなわち消費電力と放熱がバランスした状況では熱暴走は発生しない。また、帯電防止膜材料の抵抗温度係数（TCR）の絶対値が小さければ熱暴走しづらい。

【0025】TCRが-1%の帯電防止膜を用いた条件でスペーサ1平方cm当たりの消費電力がおよそ0.1Wを越えるようになるとスペーサに流れる電流が増加しつづけ、熱暴走状態となることが実験で認められた。これはもちろんスペーサ形状とスペーサ間に印加される電圧 V_a および帯電防止膜の抵抗温度係数により左右されるが、以上の条件から、消費電力が1平方cmあたり0.1Wを越えない R_s の値は $10 \times V_a^2 / h^2 \Omega$ 以上である。尚、 h は該スペーサが配置される部材間距離で、上記ディスプレイにおいては、フェースプレートとリアプレート間の距離である。すなわち、平面型ディスプレイで代表される画像形成装置の h は1cm以下に設定されるので、スペーサ上に形成した帯電防止膜のシート抵抗 R_s は $10 \times V_a^2 \Omega$ から 10^{11}

Ω の範囲に設定されることが望ましい。

【0026】上述したように絶縁性基材上に形成された帯電防止膜の厚み t は10nm以上が望ましい。一方膜厚 t が1 μ mを超えると膜応力が大きくなって膜はがれの危険性が高まり、また成膜時間が長くなるため生産性が悪い。従って、膜厚は10nm～1 μ m、さらに好適には20～50nmであることが望ましい。

【0027】比抵抗 ρ はシート抵抗 R_s と膜厚 t の積であり、以上に述べた R_s と t の好ましい範囲から、帯電防止膜の比抵抗 ρ は $10^{-7} \times Va^2 \Omega m \sim 10^5 \Omega m$ であることが望ましい。さらにシート抵抗と膜厚のより好ましい範囲を実現するためには、 ρ は $(2 \times 10^{-7}) Va^2 \Omega m \sim 5 \times 10^4 \Omega m$ とするのが良い。

【0028】ディスプレイにおける電子の加速電圧 V_a は100V以上であり、CRTに通常用いられる高速電子用蛍光体を平面型ディスプレイに用いた場合に十分な輝度を得るためには1kV以上の電圧を要する。 $V_a=1kV$ の条件においては、帯電防止膜の比抵抗は $0.1 \Omega m \sim 10^5 \Omega m$ が好ましい範囲である。

【0029】以上に述べた帯電防止膜の特性を実現する材料を鋭意検討した結果、特に、遷移金属とアルミニウムとの窒素化合物、あるいは遷移金属と珪素との窒素化合物、あるいは遷移金属と硼素との窒素化合物が、帯電防止膜として極めて優れていることを見いだした。遷移金属はTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W等の中から選ばれるものであり、これらを単独で使用しても良いが、2種以上の遷移金属を合わせて用いることも可能である。遷移金属またはその窒化物は良導電体であり、窒化アルミニウム(AlN)、窒化珪素(Si_3N_4)、窒化硼素(BN)は絶縁体である。よって、上記の窒素化合物膜は遷移金属組成を調整することにより、良導電体から絶縁体まで広い範囲に比抵抗値を制御できる。すなわち、スペーサ用帯電防止膜として望ましい上述した比抵抗値を遷移金属組成を変えることにより実現することができる。

【0030】ここで、アルミニウムとCr, Ti, Taの窒化化合物では図13のように金属組成(遷移金属/アルミニウム)に対して比抵抗が変化する。上述した好ましい比抵抗が得られる遷移金属比率はCrの場合およそ5at. %～18at. %、Tiは24at. %～40at. %、Taは36at. %～50at. %である。また、遷移金属がMoの場合Moの原子比(Mo/Al)はおよそ3～18at. %、Wの場合にはおよそ3～20at. %である。

【0031】珪素と遷移金属との窒素化合物ではCrの場合でおよそ7～40at. %、Taの場合でおよそ36～80at. %、Tiの場合でおよそ28～67at. %が好ましい範囲である。また、硼素と遷移金属の窒素化合物においてはCrの場合でおよそ20～60at. %、Taの場合でおよそ40～120at. %、Tiの場

合およそ30～80at. %が好ましい組成範囲である。

【0032】さらには後述する画像形成装置作製の工程においてとりわけ、上述の遷移金属と、アルミニウム、珪素あるいは硼素との窒素化合物の帯電防止膜は、抵抗値の変化が少なく安定な材料であることがわかった。かつ、その抵抗温度係数は負であるが絶対値は1%より小さく熱暴走しにくい材料である。さらに、窒化物は二次電子放出率が小さいことから、電子の照射により帯電しにくく、電子線を利用したディスプレイに適した材料である。

【0033】本発明の帯電防止膜である上述の遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは硼素との窒素化合物膜はスパッタ法、反応性スパッタ法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、CVD法等の薄膜形成手段により絶縁性基材上に形成することができる。たとえばスパッタ法の場合は、アルミニウム、珪素、あるいは硼素と遷移金属のターゲットを窒素あるいはアンモニアの少なくとも一方を含むガス中でスパッタすることにより、スパッタ金属原子を窒化し、上述の遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは硼素との窒素化合物膜が得られる。あらかじめ組成を調整したアルミニウム、珪素、あるいは硼素と遷移金属合金ターゲットを用いることも可能である。ガス圧、窒素分圧、成膜速度等のスパッタ条件を調整することにより、窒化膜中の窒素量が変化するが、十分窒化させたほうが膜の安定性が良い。

【0034】窒化物の抵抗値は窒化膜中の窒素濃度や欠陥によっても変化するものであるが、欠陥に起因する導電性は熱工程で欠陥が緩和されると変化してしまう。したがって、十分窒化されており、欠陥の少ない窒化膜のほうが抵抗値の安定性に優れたものとなりやすい。本発明でスペーサに用いられる帯電防止膜はアルミニウムあるいは珪素あるいは硼素は窒化物を形成し、導電性は遷移金属元素により付与されるために安定性がよいのである。抵抗値が安定な窒素化合物膜を得ることができるという点でアルミニウムあるいは珪素あるいは硼素原子の60at. %以上が窒化物であることが好ましく、特に、Siの場合には65%以上、Al、Bの場合には70%以上が好ましい。

【0035】スペーサ表面の窒素化合物膜が酸化されない雰囲気中で画像形成装置を製造するのが望ましいが、封着工程のように画像表示装置の作製工程で高温酸化雰囲気中にさらされることもある。化学量論比より少ない窒素含有量の窒化物は酸化されやすく、また本発明で用いられる窒素化合物膜は多結晶であるが、結晶配向が良いほうが酸化されにくい傾向がある。帯電に影響する二次電子放出率は表面の数十nmの材質により支配されるため、画像表示装置工程中で表面が酸化され二次電子放出率が大きくなると除電効果が小さくなる。したがって、

スペーサに用いる窒化物としては酸化層が形成されにくい性質、すなわち十分窒化されている、あるいは結晶配向性がよい窒化膜が好ましい。

【0036】高いエネルギーの窒素イオンを薄膜の堆積表面に入射させる作製条件、たとえば基体に負のバイアスを印加しながらスパッタ蒸着する条件において、窒化物中の窒素含有量(窒化度)を高くすることができる。この作製条件は結晶配向性がよくなる傾向があり、窒化度の向上は帯電防止膜の性能向上をもたらすものである。本発明において、窒化度とはアルミニウム、あるいは珪素、あるいは硼素元素に対し、窒化物となっているそれらの原子濃度比であり、XPS(X線光電子分光装置)により測定した値である。

【0037】窒化膜の表面が酸化され、酸化層が形成されても表面酸化層の二次電子放出率が低い場合、あるいは低二次電子放出率材料で被覆されていても帯電防止効果が発揮される。

【0038】また、本発明者らは、当初クロム酸化物等低二次電子放出率材料の酸化物を帯電防止膜として用いるべく鋭意検討していたが、その結果、下地層として上述の遷移金属と、アルミニウム、珪素あるいは硼素との窒素化合物膜を用い、その上に更に酸化物膜を形成したものがディスプレイ用スペーサの帯電防止膜として極めて優れていることをも見いだした。本発明の帯電防止膜のかかる態様は図3に示すように絶縁性基板10a上の、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは硼素との窒素化合物膜10c表面に酸化物膜10dを形成したものである。

【0039】すなわち、本発明者らは、酸化物膜の下地層として上述の遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは硼素との窒素化合物膜を設けることで、帯電防止膜として望ましい低抵抗に制御するのが容易で、かつ酸化雰囲気中でのフリット封着工程といった熱工程でも抵抗値が変化しにくいスペーサ用帯電防止膜を得た。

【0040】なお、上述の窒素化合物膜のみをスペーサ用の帯電防止膜として用い、そしてフリットガラスを用いて封止する場合には、その封止工程で酸化雰囲気中で加熱した後に、より高い温度の非酸化雰囲気中で加熱することが望ましい。これは、上述の窒素化合物膜の表面の酸化を防止(又は酸化を軽減)するためには非酸化雰囲気中で封止することが求められるためである。一方、フリットガラスにより封止するにはまず酸化雰囲気中でバインド等をとばす必要があるが、上述の窒素化合物膜上に酸化物膜を形成してスペーサを構成する場合には、酸化雰囲気中のみで封止を行うことができ、封止工程が簡易化される効果を奏する。

【0041】遷移金属はTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W等の中から選ばれるものであり、これらを単独で使用するも良いが、2種以上の遷移金属を合わせて用いること

も可能である。

【0042】酸化物膜の例として、遷移金属酸化物として二次電子放出率の小さい酸化クロム、酸化銅、酸化ニッケル等が好ましい材料であるが、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは硼素との窒素化合物膜も同様な効果がある。前記窒素化合物膜は上述の窒素化合物膜を酸化することで形成可能である。酸化は酸化雰囲気中で加熱することでおこなわれるが、上述の窒素化合物膜を例えば大気中で加熱し、酸化物膜を形成したのち画像形成装置を製造してもよいし、画像形成装置製造工程中で酸化してもよい。酸化物層の厚みは加熱温度と時間に依存する。前記窒素化合物膜は下地層の上記窒素化合物膜と同様の組成比率であってもよいが、表面になるにしたがい遷移金属比率が増加したほうが帯電防止に効果がみられる。遷移金属酸化物の方が酸化アルミニウムより比抵抗が小さい、あるいは二次電子放出率が小さいためと考えられる。

【0043】帯電防止膜(10cと10d)全体の抵抗値は概ね前記窒素化合物膜の抵抗値で規定される。酸化物は前述したように抵抗値が雰囲気中に左右されやすいため、酸化物膜の抵抗値が前記窒素化合物膜の抵抗値の1/2を越えるようにその厚みを決定すべきである。電子源からの放出電子の軌道に乱れを発生させないためには、フェースプレート・リアプレート間の電位分布が一樣である、すなわちスペーサの抵抗値が全ての場所でほぼ均一であることが必要である。電位分布がみだれると、スペーサ近傍の蛍光体に到達すべき電子が曲げられ、隣接した蛍光体にあたるために画像に乱れを生ずる。本発明では安定な窒化膜により抵抗値の一樣性を確保し、画像の乱れを防止している。

【0044】酸化物膜10dの形成には、窒化膜10cを酸化させる以外、酸化ガス中で遷移金属を真空蒸着、スパッタしてもよいし、アルコキシド法を用いることも可能である。

【0045】以上、帯電防止膜をディスプレイ用スペーサに用いた場合を説明したが、上述の窒素化合物は高融点材料でかつ硬度が高い性質を有するので、ディスプレイのスペーサ用途のみならず前述したように、容器内に電子放出素子を内包する装置の、容器内面あるいは容器内に配置された部材表面に被覆し、他は以上のスペーサの仕様と同様に用いるならば有用性が高い材料である。

【0046】ここで本発明において用いられる電子放出素子としては、熱電子型と冷陰極型の2種類が知られている。冷陰極型電子放出素子には既に説明した電界放出型(以下FE型と略す)、表面伝導型電子放出素子や、金属/絶縁層/金属型(以下MIM型と略す)等がある。本発明における電子放出素子の方式は特に限定されないが、特に冷陰極型が好適に用いられる。

【0047】表面伝導型電子放出素子の例としては、M. I. Elinson, Radio Eng. Electron Pys., 10, (1965)等が

る。表面伝導型電子放出素子は基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等による SnO_2 薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの[G. Dittmer: "Thin Solid Films", 9, 317(1972)]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 薄膜によるもの[M. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.", 519(1975)]、カーボン薄膜によるもの[荒木久他: 真空、第26巻、第1号、22頁(1983)]等が報告されている。また、後述する実施形態で説明するような電子放出部等に微粒子膜を用いたものもある。FE型の例としてはW. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission", Advance in Electron Physics, 8, 89(1956)あるいはC. A. Spindt, "PHYSICAL Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248(1976)等が知られている。MIM型の例としてはC. A. Mead, "The tunnel-emission amplifier", J. Appl. Phys., 32, 646(1961)等が知られている。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明の帯電防止膜およびその帯電防止膜を用いたスぺーサを備えた画像形成装置について図面を用いて具体的に述べる。

【0049】図1はスぺーサ10を中心とした画像形成装置の断面模式図である。同図において、1は電子源、2はリアプレート、3は側壁、7はフェースプレートであり、リアプレート2、側壁3、フェースプレート7により表示パネルの内部を真空中に維持するための気密容器(外囲器8)を形成している。

【0050】スぺーサ10は絶縁性基材10aの表面に本発明に係わる帯電防止膜10cが形成されている。スぺーサ10は外囲器8内を真空にすることにより大気圧を受けて、真空外囲器8が破損あるいは変形するのを避けるために設けられる。スぺーサ10の材質、形状、配置、配置本数は外囲器8の形状ならびに熱膨張係数等、外囲器の受ける大気圧、熱等を考慮して決定される。スぺーサの形状には、平板型、十字型、L字型等があり、また図16(a)(b)のように基板に各電子源又は複数の電子源に対応して穴を開けた形状でもよく、適宜設定される。スぺーサ10の利用は、画像形成装置が大型化するにしたがって効果が顕著になる。

【0051】絶縁性基材10aはフェースプレート7およびリアプレート2にかかる大気圧を支持する必要からガラス、セラミクス等の機械的強度が高く耐熱性の高い材料が適する。フェースプレート、リアプレートの材質としてガラスを用いた場合、画像形成装置作製工程中の熱応力を抑えるために、スぺーサ絶縁性基材10aはできるだけこれらの材質と同じものか、同様の熱膨張係数の材料であることが望ましい。

【0052】絶縁性基材10aにソーダガラス等アルカ

リイオンを含むガラスを使用した場合、例えばNaイオンにより帯電防止膜の導電性等を変化させるおそれがあるが、窒化Si、酸化Al等のNaブロック層10bを絶縁性基材10aと帯電防止膜10cの中間に形成することでNa等アルカリイオンの帯電防止膜10cへの侵入を抑制することができる。

【0053】スぺーサ10はメタルバック6および電子源を駆動するためのX方向配線9(詳しくは後述する)と電気的に接続することにより、スぺーサ10の両端にはほぼ加速電圧 V_a が印加される。本例ではスぺーサは配線上と接続されているが別途形成した電極に接続させてもよい。さらに、フェースプレート7とリアプレート2との間に電子ビームの整形あるいは基板絶縁部の帯電防止を目的とした中間電極板(グリッド電極等)を設置した構成においては、スぺーサが中間電極板等を貫通してもよいし、中間電極板等を介して別々に接続してもよい。

【0054】Al, Au等良導電性である電極11をスぺーサの両端に形成すると、帯電防止膜とフェースプレート上の電極およびリアプレート上の電極との電気的接続の向上に効果がある。

【0055】次に、上記スぺーサ10を用いた画像形成装置の基本構成について説明する。図2は、上記スぺーサを用いた表示パネルの斜視図であり、内部構造を示すためにパネルの1部を切り欠いて示している。

【0056】図2において、図1と同様に、2はリアプレート、3は側壁、7はフェースプレートであり、リアプレート2、側壁3、フェースプレート7により表示パネルの内部を真空中に維持するための気密容器(外囲器8)を形成している。気密容器を組み立てるにあたっては、各部材の接合部に十分な強度と気密性を保持させるため封着する必要があるが、たとえばフリットガラスを接合部に塗布し、大気中あるいは窒素雰囲気中で、摂氏400~500度で10分以上焼成することにより封着するが、窒素等非酸化雰囲気中で行った方がスぺーサ表面に形成した窒素化合物膜が酸化しないために好ましい。気密容器内部を真空中に排気する方法については後述する。

【0057】リアプレート2には、基板13が固定されているが、該基板には冷陰極型電子放出素子1が $N \times M$ 個形成されている(N, M は2以上の正の整数であり、目的とする表示画素数に応じて適宜設定される。たとえば、高品位テレビジョンの表示を目的とした画像形成装置においては、 $N=3000, M=1000$ 以上の数を設定することが望ましい)。前記 $N \times M$ 個の冷陰極型電子放出素子は、 M 本のX方向配線9と N 本のY方向配線12により単純マトリクス配線されている。前記、冷陰極型電子放出素子1、X方向配線9、Y方向配線12、基板13によって構成される部分をマルチ電子ビーム源と呼ぶ。なお、マルチ電子ビーム源の製造方法や構

造については、後で詳しく述べる。

【0058】本実施形態例においては、気密容器のリアプレート2にマルチ電子ビーム源の基板13を固定する構成としたが、マルチ電子ビーム源の基板13が十分な強度を有するものである場合には、気密容器のリアプレートとしてマルチ電子ビーム源の基板13自体を用いてもよい。

【0059】また、フェースプレート7の下面には、蛍光膜5が形成されている。本実施形態例はカラー画像形成装置であるため、蛍光膜5の部分にはCRTの分野で用いられる赤、緑、青、の3原色の蛍光体が塗り分けられている。各色の蛍光体は、たとえば図4(a)に示すようにストライプ状に塗り分けられ、蛍光体のストライプの間には黒色体5bが設けてある。黒色体5bを設ける目的は、電子ビームの照射位置に多少のずれがあっても表示色にずれが生じないようにすることや、外光の反射を防止して表示コントラストの低下を防ぐことなどである。黒色体5bには、黒鉛を主成分として用いたが、上記の目的に適するものであればこれ以外の材料を用いても良い。又は黒色体5bを導電性としても良い。

【0060】また、3原色の蛍光体の塗り分け方は前記図4(a)に示したストライプ状の配列に限られるものではなく、たとえば図4(b)に示すようなデルタ状配列や、それ以外の配列であってもよい。

【0061】なお、モノクロームの表示パネルを作成する場合には、単色の蛍光体材料を蛍光膜5に用いればよく、また黒色導電材料は必ずしも用いなくともよい。

【0062】また、蛍光膜5のリアプレート側の面には、CRTの分野では公知のメタルバック6を設けてある。メタルバック6を設けた目的は、蛍光膜5が発する光の一部を鏡面反射して光利用率を向上させることや、負イオンの衝突から蛍光膜5を保護することや、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させることや、蛍光膜5を励起した電子の導電路として作用させることなどである。メタルバック6は、蛍光膜5をフェースプレート基板4上に形成した後、蛍光膜表面を平滑化処理し、その上にAlを真空蒸着する方法により形成した。なお、蛍光膜5に低加速電圧用の蛍光体材料を用いた場合には、メタルバック6は用いない場合がある。

【0063】また、本実施形態例では用いなかったが、加速電圧の印加用や蛍光膜の導電性向上等を目的として、フェースプレート基板4と蛍光膜5との間に、たとえばITOを材料とする透明電極を設けてもよい。

【0064】また、Dx1~DxmおよびDy1~DymおよびHvは、当該表示パネルと不図示の電気回路とを電気的に接続するために設けた気密構造の電気接続用端子である。Dx1~Dxmはマルチ電子ビーム源のX方向配線と、Dy1~Dymはマルチ電子ビーム源のY方向配線と、Hvはフェースプレートのメタルバック6と電気的に接続している。

【0065】また、気密容器内部を真空中に排気するには、気密容器を組み立てた後、不図示の排気管と真空ポンプとを接続し、気密容器内を 10^{-5} [Pa]程度の圧力まで排気する。その後、排気管を封止するが、気密容器内の圧力を維持するために、封止の直前あるいは封止後に気密容器内の所定の位置にゲッター膜（不図示）を形成する。ゲッター膜とは、たとえばBaを主成分とするゲッター材料をヒーターもしくは高周波加熱により加熱し蒸着して形成した膜であり、該ゲッター膜の吸着作用により気密容器内は 10^{-3} ないしは 10^{-5} [Pa]の圧力に維持される。

【0066】次に、前記実施形態例の表示パネルに用いたマルチ電子ビーム源の製造方法について説明する。本発明の画像形成装置に用いるマルチ電子ビーム源は、冷陰極型電子放出素子を単純マトリクス配線した電子源であれば、冷陰極型電子放出素子の材料や形状あるいは製法に制限はない。したがって、たとえば表面伝導型電子放出素子やFE型、あるいはMIM型などの冷陰極型電子放出素子を用いることができる。

【0067】ただし、表示画面が大きくてしかも安価な画像形成装置が求められる状況のもとでは、これらの冷陰極型電子放出素子の中でも、表面伝導型電子放出素子が特に好ましい。すなわち、FE型ではエミッターコーンとゲート電極の相対位置や形状が電子放出特性を大きく左右するため、極めて高精度の製造技術が必要とするが、これは大面積化や製造コストの低減を達成するには不利な要因となる。また、MIM型では、絶縁層と上電極の膜厚を薄くてしかも均一にする必要があるが、これも大面積化や製造コストの低減を達成するには不利な要因となる。その点、表面伝導型電子放出素子は、比較的製造方法が単純なため、大面積化や製造コストの低減が容易である。また、本発明者らは、表面伝導型電子放出素子の中でも、電子放出部もしくはその周辺部を微粒子膜から形成したものがとりわけ電子放出特性に優れ、しかも製造が容易に行えることを見いだしている。したがって、高輝度で大画面の画像形成装置のマルチ電子ビーム源に用いるには、最も好適であると言える。そこで、上記実施形態例の表示パネルにおいては、電子放出部もしくはその周辺部を微粒子膜から形成した表面伝導型電子放出素子を用いた。そこで、まず好適な表面伝導型電子放出素子について基本的な構成と製法および特性を説明し、その後で多数の素子を単純マトリクス配線したマルチ電子ビーム源の構造について述べる。

〔表面伝導型電子放出素子の好適な素子構成と製法〕電子放出部もしくはその周辺部を微粒子膜から形成する表面伝導型電子放出素子の代表的な構成には、平面型と垂直型の2種類があげられる。

（平面型の表面伝導型電子放出素子）まず最初に、平面型の表面伝導型電子放出素子の素子構成と製法について説明する。

【0068】図5(a)は、平面型の表面伝導型電子放出素子の構成を説明するための平面図、図5(b)は図5(a)の断面図である。図中、13は基板、14と15は素子電極、16は導電性薄膜、17は通電フォーミング処理により形成した電子放出部、18は通電活性化処理により形成した薄膜である。

【0069】基板13としては、たとえば、石英ガラスや青板ガラスをはじめとする各種ガラス基板や、アルミナをはじめとする各種セラミクス基板、あるいは上述の各種基板上にたとえば SiO_2 を材料とする絶縁層を積層した基板、などを用いることができる。

【0070】また、基板13上に基板面と平行に対向して設けられた素子電極14と15は、導電性を有する材料によって形成されている。たとえば、Ni, Cr, Au, Mo, W, Pt, Ti, Cu, Pd, Ag等をはじめとする金属、あるいはこれらの金属の合金、あるいは In_2O_3 - SnO_2 をはじめとする金属酸化物、ポリシリコンなどの半導体、などの中から適宜材料を選択して用いればよい。電極を形成するには、たとえば真空蒸着などの製膜技術とフォトリソグラフィ、エッチングなどのパターニング技術を組み合わせて用いれば容易に形成できるが、それ以外の方法(たとえば印刷技術)を用いて形成してもさしつかえない。

【0071】素子電極14と15の形状は、当該電子放出素子の応用目的に合わせて適宜設計される。一般的には、電極間隔Lは通常は数十nmから数十 μm の範囲から適当な数値を選んで設計されるが、なかでも画像形成装置に应用するために好ましいのは数 μm より数十 μm の範囲である。また、素子電極の厚さdについては、通常は数十nmから数 μm の範囲から適当な数値が選ばれる。

【0072】また、導電性薄膜16の部分には、微粒子膜を用いる。ここで述べた微粒子膜とは、構成要素として多数の微粒子を含んだ膜(島状の集合体も含む)のことをさす。微粒子膜を微視的に調べれば、通常は、個々の微粒子が離間して配置された構造か、あるいは微粒子が互いに隣接した構造か、あるいは微粒子が互いに重なり合った構造が観測される。

【0073】微粒子膜に用いた微粒子の粒径は、数nmの1/10から数百nmの範囲に含まれるものであるが、なかでも好ましいのは1nmから20nmの範囲のものである。また、微粒子膜の膜厚は、以下に述べるような諸条件を考慮して適宜設定される。すなわち、素子電極14あるいは15と電気的に良好に接続するのに必要な条件、後述する通電フォーミングを良好に行うのに必要な条件、微粒子膜自身の電気抵抗を後述する適宜の値にするために必要な条件、などである。具体的には、数nmの1/10から数百nmの範囲のなかで設定するが、なかでも好ましいのは1nmから50nmの間である。

【0074】また、微粒子膜を形成するのに用いられる材料としては、たとえば、Pd, Pt, Ru, Ag,

Au, Ti, In, Cu, Cr, Fe, Zn, Sn, Ta, W, Pb, などをはじめとする金属や、PdO, SnO_2 , In_2O_3 , PbO, Sb_2O_3 , などをはじめとする酸化物や、 HfB_2 , ZrB_2 , LaB_6 , CeB_6 , YB_4 , GdB_4 , などをはじめとする硼化物や、TiC, ZrC, HfC, TaC, SiC, WC, などをはじめとする炭化物や、TiN, ZrN, HfN, などをはじめとする窒化物や、Si, Ge, などをはじめとする半導体や、カーボン、などがあげられ、これらの中から適宜選択される。

【0075】以上述べたように、導電性薄膜16を微粒子膜で形成したが、そのシート抵抗値については、 10^3 から 10^7 [オーム/□]の範囲に含まれるよう設定した。

【0076】なお、導電性薄膜16と素子電極14および15とは、電気的に良好に接続されるのが望ましいため、互いの一部が重なりあうような構造をとっている。その重なり方は、図5の例においては、下から、基板、素子電極、導電性薄膜の順序で積層したが、場合によっては下から基板、導電性薄膜、素子電極、の順序で積層してもさしつかえない。

【0077】また、電子放出部17は、導電性薄膜16の一部に形成された亀裂状の部分であり、電気的には周囲の導電性薄膜よりも高抵抗な性質を有している。亀裂は、導電性薄膜16に対して、後述する通電フォーミングの処理を行うことにより形成する。亀裂内には、数nmの1/10から数十nmの粒径の微粒子を配置する場合がある。なお、実際の電子放出部の位置や形状を精密かつ正確に図示するのは困難なため、図4においては模式的に示した。

【0078】また、薄膜18は、炭素もしくは炭素化合物よりなる薄膜で、電子放出部17およびその近傍を被覆している。薄膜18は、通電フォーミング処理後に、後述する通電活性化の処理を行うことにより形成する。

【0079】薄膜18は、単結晶グラファイト、多結晶グラファイト、非晶質カーボン、のいずれかか、もしくはその混合物であり、膜厚は50nm以下とするが、30nm以下とするのがさらに好ましい。

【0080】なお、実際の薄膜18の位置や形状を精密に図示するのは困難なため、図5においては模式的に示した。

【0081】以上、好ましい素子の基本構成を述べたが、実施形態例においては以下のような素子を用いた。

【0082】すなわち、基板13には青板ガラスを用い、素子電極14と15にはNi薄膜を用いた。素子電極の厚さdは100nm、電極間隔Lは2 μm とした。

【0083】微粒子膜の主要材料としてPdもしくはPdOを用い、微粒子膜の厚さは約10nm、幅Wは10nmとした。

【0084】次に、好適な平面型の表面伝導型電子放出

素子の製造方法について説明する。図6(a)~(d)は、表面伝導型電子放出素子の製造工程を説明するための断面図で、各構成部材において図5の構成部材と同一なものは同一符号を付する。

1) まず、図6(a)に示すように、基板13上に素子電極14および15を形成する。形成するにあたっては、あらかじめ基板13を洗剤、純水、有機溶剤を用いて十分に洗浄後、素子電極の材料を堆積させる(堆積する方法としては、たとえば、蒸着法やスパッタ法などの真空成膜技術を用いればよい)。その後、堆積した電極材料を、フォトリソグラフィ・エッチング技術を用いてパターニングし、一對の素子電極14、15を形成する。

2) 次に、図6(b)に示すように、導電性薄膜16を形成する。形成するにあたっては、まず素子電極14、15が形成された基板13に有機金属溶液を塗布して乾燥し、加熱焼成処理して微粒子膜を成膜した後、フォトリソグラフィ・エッチングにより所定の形状にパターニングする。ここで、有機金属溶液とは、導電性薄膜に用いる微粒子の材料を主要元素とする有機金属化合物の溶液である。具体的には、本実施形態例では主要元素としてPdを用いた。また、実施形態例では塗布方法として、ディッピング法を用いたが、それ以外のたとえばスピナー法やスプレー法を用いてもよい。

【0085】また、微粒子膜で作られる導電性薄膜の成膜方法としては、本実施形態例で用いた有機金属溶液の塗布による方法以外の、たとえば真空蒸着法やスパッタ法、あるいは化学的気相堆積法などを用いる場合もある。

3) 次に、図6(c)に示すように、フォーミング用電源19から素子電極14と素子電極15との間に適宜の電圧を印加し、通電フォーミング処理を行って、電子放出部17を形成する。

【0086】通電フォーミング処理とは、微粒子膜で作られた導電性薄膜16に通電を行って、その一部を適宜に破壊、変形、もしくは変質せしめ、電子放出を行うのに好適な構造に変化させる処理のことである。微粒子膜で作られた導電性薄膜のうち電子放出を行うのに好適な構造に変化した部分(すなわち電子放出部17)においては、薄膜に適当な亀裂が形成されている。なお、電子放出部17が形成される前と比較すると、形成された後は素子電極14と素子電極15の間で計測される電気抵抗は大幅に増加する。

【0087】通電方法をより詳しく説明するために、図7に、フォーミング用電源19から印加する適宜の電圧波形の一例を示す。微粒子膜で作られた導電性薄膜をフォーミングする場合には、パルス状の電圧が好ましく、本実施形態例の場合には同図に示したようにパルス幅T1の三角波パルスをパルス間隔T2で連続的に印加した。その際には、三角波パルスの波高値V_{pf}を、順次昇圧し

た。また、電子放出部17の形成状況をモニターするためのモニターパルスP_mを適宜の間隔で三角波パルスの間に挿入し、その際に流れる電流を電流計20で計測した。

【0088】実施形態例においては、たとえば 10^{-3} Pa程度の真空雰囲気下において、たとえばパルス幅T1を1ミリ秒、パルス間隔T2を10ミリ秒とし、波高値V_{pf}を1パルスごとに0.1Vずつ昇圧した。そして、三角波を5パルス印加するたびに1回の割りで、モニターパルスP_mを挿入した。フォーミング処理に悪影響を及ぼすことがないように、モニターパルスの電圧V_{pm}は0.1Vに設定した。そして、素子電極14と素子電極15の間の電気抵抗が 1×10^6 オームになった段階、すなわちモニターパルス印加時に電流計20で計測される電流が 1×10^{-7} A以下になった段階で、フォーミング処理にかかわる通電を終了した。

【0089】なお、上記の方法は、本実施形態例の表面伝導型電子放出素子に関する好ましい方法であり、たとえば微粒子膜の材料や膜厚、あるいは素子電極間隔など表面伝導型電子放出素子の設計を変更した場合には、それに応じて通電の条件を適宜変更するのが望ましい。

4) 次に、図6(d)に示すように、活性化用電源21から素子電極14と素子電極15の間に適宜の電圧を印加し、通電活性化処理を行って、電子放出特性の改善を行う。

【0090】通電活性化処理とは、前記通電フォーミング処理により形成された電子放出部17に適宜の条件で通電を行って、その近傍に炭素もしくは炭素化合物を堆積せしめる処理のことである。図6(d)においては、炭素もしくは炭素化合物よりなる堆積物を部材18として模式的に示した。なお、通電活性化処理を行うことにより、行う前と比較して、同じ印加電圧における放出電流を典型的には100倍以上に増加させることができる。

【0091】具体的には、 10^{-1} ないし 10^{-4} Paの範囲内の真空雰囲気中で、電圧パルスを定期的に印加することにより、真空雰囲気中に存在する有機化合物を起源とする炭素もしくは炭素化合物を堆積させる。堆積物18は、単結晶グラファイト、多結晶グラファイト、非晶質カーボン、のいずれかか、もしくはその混合物であり、膜厚は50nm以下、より好ましくは30nm以下である。

【0092】通電方法をより詳しく説明するために、図8(a)に、活性化用電源21から印加する適宜の電圧波形の一例を示す。本実施形態例においては、一定電圧の矩形波を定期的に印加して通電活性化処理を行ったが、具体的には、矩形波の電圧V_{act}は14V、パルス幅T3は1ミリ秒、パルス間隔T4は10ミリ秒とした。なお、上述の通電条件は、本実施形態例の表面伝導型電子放出素子に関する好ましい条件であり、表面伝導型電子放出素子の設計を変更した場合には、それに応じて条件

を適宜変更するのが望ましい。

【0093】図6(d)に示す22は該表面伝導型電子放出素子から放出される放出電流 I_e を捕捉するためのアノード電極で、直流高電圧電源23および電流計24が接続されている。なお、基板13を、表示パネルの中に組み込んでから活性化処理を行う場合には、表示パネルの蛍光面をアノード電極22として用いる。

【0094】活性化用電源21から電圧を印加する間、電流計24で放出電流 I_e を計測して通電活性化処理の進行状況をモニターし、活性化用電源21の動作を制御する。電流計24で計測された放出電流 I_e の一例を図8(b)に示すが、活性化電源21からパルス電圧を印加しはじめると、時間の経過とともに放出電流 I_e は増加するが、やがて飽和してほとんど増加しなくなる。このように、放出電流 I_e がほぼ飽和した時点で活性化用電源21からの電圧印加を停止し、通電活性化処理を終了する。

【0095】なお、上述の通電条件は、本実施形態例の表面伝導型電子放出素子に関する好ましい条件であり、表面伝導型電子放出素子の設計を変更した場合には、それに応じて条件を適宜変更するのが望ましい。

【0096】以上のようにして、図6(e)に示す平面型の表面伝導型電子放出素子を製造した。

(垂直型の表面伝導型電子放出素子) 図9は電子放出部もしくはその周辺を微粒子膜から形成した表面伝導型電子放出素子のもうひとつの代表的な構成、すなわち垂直型の表面伝導型電子放出素子である。図9は、垂直型の基本構成を説明するための模式的な断面図であり、図中の25は基板、26と27は素子電極、28は段差形成部材、29は微粒子膜を用いた導電性薄膜、30は通電フォーミング処理により形成した電子放出部、31は通電活性化処理により形成した薄膜である。

【0097】垂直型が先に説明した平面型と異なる点は、片方の素子電極26が段差形成部材28上に設けられており、導電性薄膜29が段差形成部材28の側面を被覆している点にある。したがって、前記図5の平面型における素子電極間隔 L は、垂直型においては段差形成部材28の段差高 L_s として設定される。なお、基板25、素子電極26および27、微粒子膜を用いた導電性薄膜29、については、前記平面型の説明中に列举した材料を同様に用いることが可能である。また、段差形成部材28には、たとえば SiO_2 のような電気的に絶縁性の材料を用いる。

〔画像形成装置に用いた表面伝導型電子放出素子の特性〕以上、平面型と垂直型の表面伝導型電子放出素子について素子構成と製法を説明したが、次に画像形成装置に用いた素子の特性について述べる。

【0098】図10に、画像形成装置に用いた素子の(放出電流 I_e)対(素子印加電圧 V_f)特性、および(素子電流 I_f)対(素子印加電圧 V_f)特性の典型的

な例を示す。なお、放出電流 I_e は素子電流 I_f に比べて著しく小さく、同一尺度で図示するのが困難であるうえ、これらの特性は素子の大きさや形状等の設計パラメータを変更することにより変化するものであるため、2本のグラフは各々任意単位で図示した。

【0099】画像形成装置に用いた素子は、放出電流 I_e に関して以下に述べる3つの特性を有している。

【0100】第一に、ある電圧(これを閾値電圧 V_{th} と呼ぶ)以上の大きさの電圧を素子に印加すると急激に放出電流 I_e が増加するが、一方、閾値電圧 V_{th} 未満の電圧では放出電流 I_e はほとんど検出されない。すなわち、放出電流 I_e に関して、明確な閾値電圧 V_{th} を持った非線形素子である。

【0101】第二に、放出電流 I_e は素子に印加する電圧 V_f に依存して変化するため、電圧 V_f で放出電流 I_e の大きさを制御できる。

【0102】第三に、素子に印加する電圧 V_f に対して素子から放出される電流 I_e の応答速度が速いため、電圧 V_f を印加する時間の長さによって素子から放出される電子の電荷量を制御できる。

【0103】以上のような特性を有するため、表面伝導型電子放出素子を画像形成装置に好適に用いることができた。たとえば多数の素子を表示画面の画素に対応して設けた画像形成装置において、第一の特性を利用すれば、表示画面を順次走査して表示を行うことが可能である。すなわち、駆動中の素子には所望の発光輝度に応じて閾値電圧 V_{th} 以上の電圧を適宜印加し、非選択状態の素子には閾値電圧 V_{th} 未満の電圧を印加する。駆動する素子を順次切り替えてゆくことにより、表示画面を順次走査して表示を行うことが可能である。

【0104】また、第二の特性または第三の特性を利用することにより、発光輝度を制御することができると、諧調表示を行うことが可能である。

〔多数素子を単純マトリクス配線したマルチ電子ビーム源の構造〕次に、上述の表面伝導型電子放出素子を基板上に配列して単純マトリクス配線したマルチ電子ビーム源の構造について述べる。

【0105】図11に示すのは、前記図5の表示パネルに用いたマルチ電子ビーム源の平面図である。基板上には、前記図5で示したものと同様な表面伝導型電子放出素子が配列され、これらの素子はX方向配線電極9とY方向配線電極12により単純マトリクス状に配線されている。X方向配線電極9とY方向配線電極12の交差する部分には、電極間に絶縁層(不図示)が形成されており、電気的な絶縁が保たれている。図11のA-A'に沿った断面図を図12に示す。

【0106】なお、このような構造のマルチ電子源は、あらかじめ基板上にX方向配線電極9、Y方向配線電極12、電極間絶縁層(不図示)、および表面伝導型電子放出素子の素子電極と導電性薄膜を形成した後、X方向配

線電極9およびY方向配線電極12を介して各素子に給電通電フォーミング処理と通電活性化処理を行うことにより製造した。

【0107】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について図面を用いて説明する。

(実施例1) 以下、図1を用いて説明する。本実施例では、まず、未フォーミングの複数の表面伝導型電子源1をリアプレート2に形成した。リアプレート2として清浄化した青板ガラスを用い、これに図12に示した表面伝導型電子放出素子を160個×720個マトリクス状に形成した。素子電極14、15はNiスパッタ膜であり、X方向配線9、Y方向配線12はスクリーン印刷法により形成したAg配線である。導電性薄膜16はPdアミン錯体溶液を焼成したPd微粒子膜である。

【0108】画像形成部材であるところの蛍光膜5は図4(a)に示すように、各色蛍光体5aがY方向にのびるストライプ形状を採用し、黒色体5bとしては各色蛍光体5a間だけでなく、X方向にも設けることでY方向の画素間を分離しかつスペーサー10を設置するための部分を加えた形状を用いた。先に黒色体(導電体)5bを形成し、その間隙部に各色蛍光体5aを塗布して蛍光膜5を作成した。ブラックストライプ(黒色体5b)の材料として通常よく用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いた。ガラス基板4に蛍光体5aを塗布する方法はスラリー法を用いた。

【0109】また、蛍光膜5より内面側(電子源側)に設けられるメタルバック6は、蛍光膜5の作成後、蛍光膜5の内面側表面の平滑化処理(通常フィルミングと呼ばれる)を行い、その後、Alを真空蒸着することで作成した。フェースプレート7には、更に蛍光膜5の導電性を高めるため、蛍光膜5より外面側(ガラス基板と蛍光膜の間)に透明電極が設けられる場合もあるが、本実施例ではメタルバックのみで十分な導電性が得られたので省略した。

【0110】スペーサー10は清浄化したソーダライムガラスからなる絶縁性基材10a(高さ3.8mm、板厚200 μ m、長さ20mm)上に、Naブロック層10bとして窒化シリコン膜を0.5 μ m成膜し、その上にCrとAl窒化膜10cを真空成膜法により形成し成膜した。

【0111】本実施例で用いたCrとAl窒化膜はスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとAlのターゲットを同時スパッタすることにより成膜した。スパッタ装置については図14のようになっている。図14において、41は成膜室、42はスペーサ部材、43、44はそれぞれTi、Alのターゲット、45、47はターゲット43、44にそれぞれ高周波電圧を印加するための高周波電源、46、48はマッチングボックス、49、50にアルゴン、窒素を導入するための導入管である。

【0112】成膜室41にアルゴンと窒素を分圧をそれぞれ0.5Paと0.2Paで導入し、ターゲットとスペーサ基板間に高周波電圧を印加して放電を起こしスパッタを行う。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の調整を行い、最適の抵抗値を得た。作成したCrとAl窒化膜は次の三種である。

(1) Alターゲットに500W、Crターゲットに25Wを投入し、4分成膜した。膜厚は43nm、成膜後(as depo)の比抵抗は2.5 Ω mである。

(2) Alターゲットに500W、Crターゲットに12Wを投入し、20分成膜した。膜厚は200nm、成膜後(as depo)の比抵抗は2.4 $\times 10^3 \Omega$ mである。

(3) Alターゲットに500W、Crターゲットに10Wを投入し、8分成膜した。膜厚は80nm、成膜後(as depo)の比抵抗は4.5 $\times 10^6 \Omega$ mである。

【0113】また、スペーサー10は、X方向配線及びメタルバックとの電気的接続を確実にするためにその接続部にAlによる電極11を設けた。この電極11はX方向配線からフェースプレートに向かって50 μ m、メタルバックからリアプレートに向かって300 μ mの範囲で外囲器8内に露出するスペーサー10の4面を完全に被覆した。ただし、電極11が無くても十分な電気的接続がとれる場合には電極11を配さなくても良い。CrとAl窒化膜10cを成膜したスペーサー10を、等間隔でフェースプレート7上に固定した。

【0114】その後、電子源1の3.8mm上方にフェースプレート7を支持棒3を介し配置し、リアプレート2、フェースプレート7、支持棒3及びスペーサー10の接合部を固定した。

【0115】リアプレート2と支持棒3の接合部及びフェースプレート7と支持棒3の接合部はフリットガラスを塗布し(スペーサとフェースプレートとの接合部には導電性フリットを用いた)、スペーサ表面のアルミニウム遷移金属窒化膜が酸化されないように窒素中で430 $^{\circ}$ Cで10分以上焼成することで封着した。スペーサ10はフェースプレート7側では黒色体5b(線幅300 μ m)上に、Auを被覆したシリカ球を含有した導電性フリットガラスを用いることにより、帯電防止膜とフェースプレートとの導通を確保した。尚、メタルバックとスペーサとが当接する領域においてはメタルバックの一部を除去した。

【0116】以上のようにして完成した外囲器8内の雰囲気は排気管を通じ真空ポンプにて排気し、十分低い圧力に達した後、容器外端子Dx1~DxmとDy1~Dymを通じ電子放出素子1の素子電極14、15間に電圧を印加し、導電性薄膜16を通電処理(フォーミング処理)することにより電子放出部17を形成した。フォーミング処理は、図7に示した波形の電圧を印加することにより行った。

【0117】次に排気管を通してアセトンで0.133Paと

なるように真空容器に導入し、容器外端子Dx~DxmとDy1~Dymに電圧パルスを定期的に印加することにより、炭素、あるいは炭素化合物を堆積する通電活性化処理を行った。通電活性化は図8に示すような波形を印加することにより行った。

【0118】次に、容器全体を200℃に加熱しつつ10時間真空排気した後、 10^{-4} Pa程度の圧力で、排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器8の封止を行った。

【0119】最後に、封止後の圧力を維持するために、ゲッター処理を行った。

【0120】以上のように完成した画像形成装置におい

て、各電子放出素子1には、容器外端子Dx1~Dxm、Dy1~Dymを通じ走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子Hvを通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜5に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV~5kV、素子電極14、15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0121】スぺーサー10について帯電防止膜10cの抵抗値および性能を表1に示す。

【0122】

【表1】

表1

	材質	遷移金属組成 (at%)	as depo 抵抗値 (Ω)	工程後抵抗値 (Ω)	膜厚 (nm)	比抵抗 (Ωm)	窒化率 (%)	画像状態
実施例1	Cr-Al-N	13	$4.9\text{E}+06$	$5.5\text{E}+06$	43	2.5	78	
	Cr-Al-N	7	$1.0\text{E}+09$	$1.1\text{E}+09$	200	$2.4\text{E}+03$	77	ビームずれなし
	Cr-Al-N	4	$5.0\text{E}+12$	$5.3\text{E}+12$	80	$4.5\text{E}+06$	73	ビームずれ顕著
実施例2	Ta-Al-N	39	$4.4\text{E}+09$	$3.9\text{E}+09$	150	$6.2\text{E}+03$	75	ビームずれなし
実施例3	Ti-Al-N	28	$4.8\text{E}+08$	$8.7\text{E}+08$	60	$5.5\text{E}+03$	72	ビームずれなし
	Ti-Al-N	21	$9.5\text{E}+10$	$2.2\text{E}+11$	80	$1.9\text{E}+05$	71	僅かにビームずれ
実施例4	Mo-Al-N	2	$4.0\text{E}+11$	$4.2\text{E}+11$	200	$8.8\text{E}+05$	80	僅かにビームずれ
	Mo-Al-N	4	$2.5\text{E}+10$	$2.5\text{E}+10$	200	$5.3\text{E}+04$	79	ビームずれなし
	Mo-Al-N	7	$3.0\text{E}+09$	$3.1\text{E}+09$	200	$6.6\text{E}+03$	75	ビームずれなし
実施例5	W-Al-N	3	$6.2\text{E}+10$	$7.1\text{E}+10$	200	$1.5\text{E}+05$	82	僅かにビームずれ
	W-Al-N	5	$2.0\text{E}+10$	$2.1\text{E}+10$	200	$4.4\text{E}+04$	83	ビームずれなし
	W-Al-N	6	$3.5\text{E}+09$	$3.4\text{E}+09$	200	$7.1\text{E}+03$	77	ビームずれなし
	W-Al-N	10	$5.3\text{E}+07$	$7.8\text{E}+07$	200	$1.6\text{E}+02$	70	ビームずれなし

as depo抵抗値：成膜後の抵抗値

工程後抵抗値：画像形成装置の作製工程後

窒化率：窒化アルミニウムを形成する窒素原子数/アルミニウム原子数

(XPS測定による)

画像状態

ビームずれ：スぺーサーの帯電により電子源より放出された電子の軌道が正規の蛍光体位置にあらず、スぺーサー部で画像の乱れが認識できる。

【0123】僅かにビームずれ：ビームずれは認められるが、走査線間隔の2/10を越えない程度の位置ずれ。

【0124】表1に示されるように、真空排気後、素子電極通電処理後等各工程で計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。このことはCrとAl窒化膜が非常に安定であり、帯電防止膜として適していることを示している。

【0125】比抵抗 $2.4 \times 10^3 \Omega\text{m}$ のスぺーサーについてはスぺーサーに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画

像表示ができた。このことはスぺーサー10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スぺーサー10の帯電もおこっていないことを示している。また、本材料の抵抗温度係数は -0.3% であり、Va=5kVにおいても熱暴走はみられなかった。

【0126】比抵抗 $2.5 \Omega\text{m}$ のスぺーサーについてはVa=2kVでの消費電力がほぼ1Wに達するため2kVを越えて印加することができなかった。また、比抵抗が $4.5 \times 10^6 \Omega\text{m}$ と大きいスぺーサーについては、熱暴走はないものの、帯電防止の効果が弱く、電子ビームがスぺーサーに引き寄せられたためにスぺーサー近傍の画像に乱れを生じた。

【0127】本実施例に用いたスぺーサーの窒化度(窒化アルミニウムを構成するアルミニウムの原子濃度/アルミニウムの原子濃度)をXPS(X線光電子分光分析機構)により測定した結果、78、77、73%であった。

(比較例) 比較例として前記と同様な方法で導電性膜にCrとAl窒化膜の代わりに SnO_2 を用いた(as depo 抵抗値 $6.7 \times 10^6 \Omega$ 、膜厚5nm)；スパッタ装置としては図14に示した装置を用い、金属ターゲットの代わりに SnO_2 ターゲットを用いてスパッタを行った。スパッタガス

はアルゴンで全圧は0.5 Pa、投入電圧は500Wで5分成膜を行った。

【0128】各組立工程において導電性膜10cの抵抗値が大きく変動した。全組立工程通過後には比抵抗は $9.2 \times 10^{-2} \Omega \text{m}$ 、抵抗値で $1.8 \times 10^6 \Omega$ になり、 V_a を1kVまで印加することができなかった。すなわち、ディスプレイ作製工程で抵抗が大きく変化し、かつその変化量が一定でないため、工程終了後の抵抗のバラツキが大きくなり制御性に乏しい。また、この SnO_2 の比抵抗値では膜厚を1nm以下と極めて薄くしなければならず、さらに抵抗の制御性は難しい。

(実施例2) 実施例1と異なるのはスペーサ10のCrとAl窒化膜10cの代わりとしてTaとAlの化合物膜を用いた。本実施例で用いたTaとAl窒化膜はスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でTaとAlのターゲットを同時スパッタすることにより成膜した。スパッタ装置は図14の装置を用いた。成膜室41にアルゴンと窒素を分圧をそれぞれ0.5 Paと0.2 Paで導入し、ターゲットとスペーサ基板間に高周波電圧を印加して放電を起こしスパッタを行う。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の調整を行い、最適の抵抗値を得た。作成したTaとAl窒化膜は、Alターゲットに500W、Taターゲットに150Wを投入し、11分成膜した。膜厚はおおよそ150nm、比抵抗は $6.2 \times 10^3 \Omega \text{m}$ である。また、抵抗温度係数は-0.04%であった。

【0129】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。なお、高圧端子Hvへの印加電圧 V_a は1kV~5kV、素子電極14,15間への印加電圧 V_{ff} は14Vとした。

【0130】スペーサの抵抗値を、組み込み前(as dep o)、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等各工程で計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。

【0131】また、スペーサ10のリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微小部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。このときスペーサ10に近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電もおこっていないことを示している。

(実施例3) 実施例1のCrとAl窒化膜に代わり、TiとAl窒化膜を用いた。本実施例で用いたTiとAl窒化膜はスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でTiとAlのターゲットを同時スパッタすることに

より成膜した。スパッタ装置は図14の装置を用いた。成膜室41にアルゴンと窒素を分圧をそれぞれ0.5 Paと0.2 Paで導入し、ターゲットとスペーサ基板間に高周波電圧を印加して放電を起こしスパッタを行う。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の調整を行い、最適の抵抗値を得た。作成したTiとAl窒化膜は次の二種である。抵抗温度係数は-0.4%であった。

(1) Alターゲットに500W、Tiターゲットに120Wを投入し、6分成膜した。膜厚は60nm、比抵抗は $5.5 \times 10^3 \Omega \text{m}$ である。

(2) Alターゲットに500W、Tiターゲットに80Wを投入し、8分成膜した。膜厚は80nm、比抵抗は $1.9 \times 10^5 \Omega \text{m}$ である。

【0132】上記スペーサ10を用いた画像形成装置において、各電子放出素子1には、容器外端子Dx1~Dxm, Dy1~Dymを通じ、走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子Hvを通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜5に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。

【0133】なお、高圧端子Hvへの印加電圧 V_a は1kV~5kV、素子電極14,15間への印加電圧 V_{ff} は14Vとした。

【0134】スペーサの抵抗値を、組み込み前(as dep o)、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等各工程で計測したところ全行程を通じて増加したものの極端な抵抗値の変動が見られなかった。

【0135】スペーサ10についてリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微小部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。 $5.5 \times 10^3 \Omega \text{m}$ のスペーサに対してはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電もおこっていないことを示している。一方、比抵抗が大きいスペーサ(比抵抗 $1.9 \times 10^5 \Omega \text{m}$)ではスペーサ近傍の電子ビームが曲げられわずかに画像の乱れが観察された。

(実施例4) 実施例1と異なるのはスペーサ10のCrとAl窒化膜10cの代わりとしてMoとAlの化合物膜を用いた。アルゴンおよび窒素分圧をそれぞれ0.31 Pa、0.14 Paとし、Alターゲットに投入する電力を500W、Moターゲットに3W、6W、9W、の高周波電力を投入し、20分間で膜厚が200nmのMoとAlの窒素化合物膜を設けた。このMoとAl窒

素化合物膜の比抵抗値はそれぞれ、 $8.4 \times 10^5 \Omega \text{m}$ 、 $5.2 \times 10^4 \Omega \text{m}$ 、 $6.4 \times 10^3 \Omega \text{m}$ 、抵抗温度係数はマイナス0.3%であった。

【0136】以上のスペーサ10を使用した画像形成装置を実施例1と同様に作製し、画像の評価を行った。本実施例に用いたスペーサの特性および性能を表1に示したが、画像形成装置作製工程中でもスペーサの抵抗はほとんど変化することなく安定であった。

【0137】また、Moの組成が少ない試料以外についてはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができたが、Mo組成が少ない試料では電子ビームがスペーサに引き寄せられていた。いずれのスペーサも $V_a = 5 \text{ kV}$ においても熱暴走はみられなかった。

(実施例5) 実施例1と異なるのはスペーサ10のCrとAl窒化膜10cの代わりとしてWとAlの化合物膜を用いた。Alターゲットに500W、Wターゲットに7W、9W、11W、20Wの高周波電力を投入し、21分間で膜厚がおおよそ200nmのWとAlの窒素化合物膜を設けた。このWとAlの窒素化合物膜の比抵抗値は $1.3 \times 10^5 \Omega \text{m}$ 、 $4.2 \times 10^4 \Omega \text{m}$ 、 $6.5 \times 10^3 \Omega \text{m}$ 、 $110 \Omega \text{m}$ であった。抵抗温度係数はマイナス0.3%であった。

【0138】以上のスペーサ10を使用した画像形成装置を実施例1と同様に作製し、画像の評価を行った。本実施例に用いたスペーサの特性および性能を表1に示したが、画像形成装置作製工程中でもスペーサの抵抗はほとんど変化することなく安定であった。

【0139】また、Wの組成が少ない試料以外についてはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができたが、W組成が少ない試料では電子ビームがスペーサに引き寄せられ位置ずれが確認された。最もW組成が高いものは4kV以上の V_a を印加すると熱暴走をしたが、他のスペーサは $V_a = 5 \text{ kV}$ においても熱暴走はみられなかった。

(実施例6) スペーサ10は清浄化したソーダライムガラスからなる絶縁性基材10a(高さ3.8mm、板厚200 μm 、長さ40mm)上に、CrとSiとの窒化膜10bを真空成膜法により形成し成膜した。

【0140】本実施例で用いたCrとSi窒化膜はスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとSiのターゲットを同時スパッタすることにより成膜した。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の調節を行い、最適の抵抗値を得た。詳述すると、 $\text{Ar} = 0.093 \text{ Pa}$ 、 $\text{N}_2 = 0.040 \text{ Pa}$ 、 $\text{Cr} = 30 \sim 50 \text{ W}$ 、 $\text{Si} = 600 \text{ W (RF)}$ 、

基板は室温で、アースに接地されている。

【0141】スパッタ装置については実施例1で説明した装置と同様のものを使用した。ターゲットとスペーサ基板間に高周波電圧を印加して放電を起こしスパッタを行った。

【0142】作製したCrとSiの窒化膜は、(1)膜厚が40nm、比抵抗が $42 \Omega \text{m}$ 、Crターゲット50W、Cr/Si組成比41.3at.% (原子%)、(2)膜厚が210nm、比抵抗が $2.6 \times 10^3 \Omega \text{m}$ 、Crターゲット40W、Cr/Si組成比15at.%、(3)膜厚が100nm、比抵抗が $6.0 \times 10^5 \Omega \text{m}$ 、Crターゲット30W、Cr/Si組成比4.1at.%の3種である。

【0143】また、スペーサ10は、X方向配線あるいはメタルバックとの接続を確実にするためにその接続部にAlによる電極11を設けた。この電極11はX方向配線からフェースプレートに向かって50 μm 、メタルバックからリアプレートに向かって300 μm の範囲で外囲器8内に露出するスペーサ10の4面を完全に被覆した。CrとSi窒化膜10bを成膜したスペーサ10を、等間隔でX方向配線9上に固定した。

【0144】その後、電子源1の3.8mm上方にフェースプレート7を支持棒3を介し配置し、リアプレート2、フェースプレート7、支持棒3及びスペーサ10の接合部を固定した。

【0145】電子源1とリアプレート2の接合部、リアプレート2と支持棒3の接合部及びフェースプレート7と支持棒3の接合部はフリットガラスを塗布し、スペーサ表面の珪素遷移金属窒化膜が酸化されないように窒素中で430℃で10分以上焼成することで封着した。

【0146】最後に、封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行った。

【0147】その他の構成は実施例1と同様の工程により完成した画像形成装置において、各電子放出素子1には、容器外端子 $D_{x1} \sim D_{xm}$ 、 $D_{y1} \sim D_{yn}$ を通じ走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子 H_v を通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜5に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。なお、高圧端子 H_v への印加電圧 V_a は1kV \sim 5kV、素子電極14、15間への印加電圧 V_f は14Vとした。

【0148】本実施例のスペーサ10について帯電防止膜10bの抵抗値を、組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程で計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。例えば、比抵抗が $2.6 \times 10^3 \Omega \text{m}$ の場合のスペーサでは、組み込み前は $5.9 \times 10^5 \Omega$ 、フェースプレート・リア

プレート封着後は $2.4 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $8.2 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $8.2 \times 10^8 \Omega$ であった。このことはCrとSi窒化膜が非常に安定であり、帯電防止膜として適していることを示している。

【0149】比抵抗 $2.6 \times 10^3 \Omega\text{m}$ のスペーサについてはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。また、本材料の抵抗温度係数は -0.7% であり、 $V_a = 5\text{kV}$ においても熱暴走はみられなかった。

【0150】また、このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Crは表面では酸化物であるが、Siは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化珪素を構成する珪素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)が $81 \sim 86\%$ であった。

【0151】比抵抗 $42 \Omega\text{m}$ のスペーサについては、 $V_a = 2\text{kV}$ で熱暴走を起こし、帯電防止膜が破壊され 2kV を印加することができなかった。また、比抵抗が $6.0 \times 10^6 \Omega\text{m}$ と大きいスペーサについては、熱暴走はないものの、帯電防止の効果が弱く、電子ビームがスペーサに引き寄せられたためにスペーサ近傍の画像に乱れを生じた。

(実施例7)実施例6と異なるのは、封着工程を窒素中ではなく大気中で封着した(その他の製造条件は実施例6の膜厚が 210nm 、比抵抗が $2.6 \times 10^3 \Omega\text{m}$ のものの製造条件と同様である。)。このときCrとSi窒化薄膜10bは膜厚がおおよそ 200nm であり、比抵抗が $3.1 \times 10^3 \Omega\text{m}$ である。また、抵抗温度係数は -0.9% であった。組成比は $\text{Cr}/\text{Si} = 15\text{at.}\%$ であった。

【0152】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0153】なお、高圧端子Hvへの印加電圧 V_a は $1\text{kV} \sim 5\text{kV}$ 、素子電極14、15間への印加電圧 V_f は 14V とした。

【0154】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかったが、スペーサ近傍の電子ビームが $100 \sim 200\mu\text{m}$ 曲げられわずかに画像の乱れが観察された。

【0155】抵抗値は組み込み前は $7.4 \times 10^8 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレート封着後は $3.9 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $9.2 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $9.1 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0156】このスペーサをとりはずしてXPS(X線

光電子分光装置)により表面分析したところ、Siは窒化物として存在する割合(窒化珪素を構成する珪素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)が $50 \sim 56\%$ と低下しており、酸化物の割合が増加していた。このことから、スペーサ10のCrとSi窒化膜のSiの窒化物としての割合が低下して酸化物の割合が増加すると、スペーサの帯電が起こり電子軌道に影響を及ぼすことを示している。

【0157】なお、珪素の表面窒化率(窒化珪素を構成する珪素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)が低下しても、電子ビームのずれが実用上問題とならない範囲であればよい。

(実施例8)実施例6と異なるのは、スペーサ10のCrとSi窒化膜をスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとSiのターゲットを同時スパッタする時に、基板を 150°C に加熱することにより成膜したことと、その後の封着工程を窒素中ではなく大気中で封着した(その他の製造条件は実施例6の膜厚が 210nm 、比抵抗が $2.6 \times 10^3 \Omega\text{m}$ のものの製造条件と同様である。)。なお、基板の加熱温度は $50^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ が望ましい。このときCrとSi窒化薄膜10bは膜厚がおおよそ 200nm であり、比抵抗が $3.0 \times 10^3 \Omega\text{m}$ である。また、抵抗温度係数は -0.8% であった。組成比は $\text{Cr}/\text{Si} = 14.8\text{at.}\%$ であった。

【0158】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0159】なお、高圧端子Hvへの印加電圧 V_a は $1\text{kV} \sim 5\text{kV}$ 、素子電極14、15間への印加電圧 V_f は 14V とした。

【0160】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は組み込み前は $7.1 \times 10^8 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレート封着後は $3.2 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $9.2 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $9.1 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0161】また、スペーサ10のリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微小部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。このときスペーサ10に近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0162】このスペーサをとりはずしてXPS(X線

光電子分光装置)により表面分析したところ、Crは表面では酸化物であり、Siは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化珪素を構成する窒素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)が74~82%であった。このことから、スペーサ10のCrとSi窒化膜をスパッタで成膜する時に、基板を150℃に加熱することによりその後の封着工程を大気中で行っても珪素の窒化率を低下させることはないことを示している。封着工程を大気中で行えることは、製造コストを低減できるメリットがある。

(実施例9)実施例8と異なるのは、スペーサ10のCrとSi窒化膜をスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとSiのターゲットを同時スパッタする時に、基板にRFバイアスを数W印加することにより成膜した。詳述すると、 $Ar=0.093Pa/N_2=0.040Pa$ 、 $Cr=30W$ 、 $Si=600W(RF)$ 、基板 $8W(RF)$ である。なおバイアスはSiの投入電力の0.5~20%とするのが望ましい。その後の封着工程では、同様に大気中で封着した。このときCrとSi窒化薄膜10bは膜厚がおおよそ200nmであり、比抵抗が $2.6 \times 10^3 \Omega m$ である。また、抵抗温度係数は-0.6%であった。組成比はCr/Si=13.6at.%であった。

【0163】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0164】なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV~5kV、素子電極14、15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0165】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は組み込み前は $6.2 \times 10^8 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレート封着後は $4.3 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $8.7 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $9.0 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0166】また、スペーサ10のリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微少部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。このときスペーサ10に近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0167】このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Crは表面では酸化物であり、Siは窒化物と酸化物が混在して

おり、窒化物として存在する割合(窒化珪素を構成する窒素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)が66~71%であった。このことから、スペーサ10のCrとSi窒化膜をスパッタで成膜する時に、基板にRFバイアスを印加することによって、その後の封着工程を大気中で行っても珪素の窒化率を低下させることはないことを示している。

(実施例10)実施例6と異なるのはスペーサ10のCrとSi窒化膜10bの代わりとしてTaとSiの化合物膜を用いた。成膜方法については実施例1と同様で、 $Ar=0.093Pa/N_2=0.040Pa$ 、 $Ta=240W$ 、 $Si=600W(RF)$ である。このときTaとSi窒化薄膜10bは膜厚がおおよそ240nmであり、比抵抗が $5.9 \times 10^3 \Omega m$ である。また、抵抗温度係数は-0.6%であった。組成比はTa/Si=56.2at.%であった。

【0168】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0169】なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV~5kV、素子電極14、15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0170】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は組み込み前は $1.2 \times 10^9 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレート封着後は $8.4 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $1.9 \times 10^9 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $2.0 \times 10^9 \Omega$ であった。

【0171】また、スペーサ10のリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微少部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。このときスペーサ10に近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0172】また、このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Taは表面では酸化物であり、Siは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化珪素を構成する窒素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)が88~93%であった。

(実施例11)実施例6のCrとSi窒化膜に代わり、TiとSi窒化膜を用いた。成膜方法については実施例1と同様で、 $Ar=0.093Pa/N_2=0.040Pa$ 、 $Ti=70W$ 、 $160W$ 、 $Si=600W(R$

F)である。このときTiとSi窒化薄膜10bは
(1)膜厚がおよそ180nm、比抵抗が $3.8 \times 10^3 \Omega\text{m}$ 、Tiターゲット160W、および(2)膜厚70nm、比抵抗 $2.4 \times 10^5 \Omega\text{m}$ 、Tiターゲット70Wの2種である。抵抗温度係数は-0.6%であった。組成比は(1)Ti/Si=48.3at. %、(2)Ti/Si=21.9at. %である。

【0173】上記スペーサ10を用いた画像形成装置において、各電子放出素子1には、容器外端子Dx1~Dxm、Dy1~Dymを通じ、走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子Hvを通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜7に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。

【0174】なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV~5kV、素子電極14、15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0175】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じて増加したものの極端な抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は上記(1)の条件のスペーサが組み込み前は $1.0 \times 10^9 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレート封着後は $7.4 \times 10^9 \Omega$ 、真空排気後は $1.4 \times 10^9 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $1.4 \times 10^9 \Omega$ であり、また上記(2)の条件のスペーサが組み込み前は $1.6 \times 10^{11} \Omega$ 、フェースプレート・リアプレート封着後は $9.7 \times 10^{10} \Omega$ 、真空排気後は $2.9 \times 10^{11} \Omega$ 、素子電極通電処理後は $3.8 \times 10^{11} \Omega$ であった。

【0176】スペーサ10についてリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微小部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。 $3.8 \times 10^3 \Omega\text{m}$ のスペーサに対してはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0177】また、このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Tiは表面では酸化物であるが、Siは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化珪素を構成する窒素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)が83~87%であった。

【0178】一方、比抵抗が大きいスペーサ(比抵抗 $2.4 \times 10^5 \Omega\text{m}$)ではスペーサ近傍の電子ビームが曲げられ

わずかに画像の乱れが観察された。

【0179】さらに、遷移金属と珪素窒化膜を帯電防止膜として用いる場合、表面の珪素の窒化率が高いほど帯電を抑制でき、成膜条件(基板加熱、バイアス印加等)により大気中で封着を行っても65%以上の表面窒化率(窒化珪素を構成する窒素の原子濃度)/(珪素の原子濃度)を維持できることが可能となった。

(実施例12)スペーサ10は清浄化したソーダライムガラスからなる絶縁性基材10a(高さ3.8mm、板厚200 μm 、長さ40mm)上に、Naブロック層10bとして窒化シリコン膜を0.5 μm 成膜し、その上にCrとBとの窒化膜10cを真空成膜法により形成し成膜した。

【0180】本実施例で用いたCrとB窒化膜は実施例1と同様のスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとBNのターゲットを同時スパッタすることにより成膜した。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の調節を行い、最適の抵抗値を得た。詳述すると、Ar=0.093Pa/N₂=0.040Pa、Cr=20W、32W、50W、BN=600W(RF)、基板は室温で、アースに接地されている。

【0181】作製したCrとBの窒化膜は、(1)膜厚が55nm、比抵抗が13 Ωm 、Crターゲット50W、Cr/B組成比103at.%(原子%)、(2)膜厚が240nm、比抵抗が $3.0 \times 10^3 \Omega\text{m}$ 、Crターゲット32W、Cr/B組成比37at.%(原子%)、(3)膜厚が115nm、比抵抗が $8.4 \times 10^6 \Omega\text{m}$ 、Crターゲット20W、Cr/B組成比11at.%(原子%)の3種である。

【0182】また、スペーサ10は、X方向配線あるいはメタルバックとの接続を確実にするためにその接続部にA1による電極11を設けた。この電極11はX方向配線からフェースプレートに向かって50 μm 、メタルバックからリアプレートに向かって300 μm の範囲で外囲器8内に露出するスペーサ10の4面を完全に被覆した。CrとB窒化膜10cを成膜したスペーサ10を、等間隔でX方向配線9上に固定した。

【0183】その後、電子源1の3.8mm上方にフェースプレート7を支持棒3を介し配置し、リアプレート2、フェースプレート7、支持棒3及びスペーサ10の接合部を固定した。

【0184】電子源1とリアプレート2の接合部、リアプレート2と支持棒3の接合部及びフェースプレート7と支持棒3の接合部はフリットガラスを塗布し、スペーサ表面の珪素遷移金属窒化膜が酸化されないように窒素中で430℃で10分以上焼成することで封着した。

【0185】スペーサ10はフェースプレート7側では黒色体5b(線幅300 μm)上に、Auを被覆シリカ球を含有した導電性フリットガラスを用いることによ

り、帯電防止膜とフェースプレートとの導通を確保した。なお、メタルバックとスペーサとが当接する領域においてはメタルバックの一部を除去した。

【0186】その他の工程は実施例1と同様にして完成した画像形成装置において、各電子放出素子1には、容器外端子 $D \times 1 \sim D \times m$ 、 $Dy1 \sim Dy n$ を通じ走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子 Hv を通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜5に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。なお、高圧端子 Hv への印加電圧 Va は1kV～5kV、素子電極14、15間への印加電圧 Vf は14Vとした。

【0187】スペーサ10について帯電防止膜10cの抵抗値を、組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程で計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。例えば、比抵抗が $3.0 \times 10^3 \Omega m$ のスペーサでは、組み込み前は $5.9 \times 10^8 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレート封着後は $2.1 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $8.4 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $8.6 \times 10^8 \Omega$ であった。このことはCrとB窒化膜が非常に安定であり、帯電防止膜として適していることを示している。

【0188】比抵抗 $3.0 \times 10^3 \Omega m$ のスペーサについてはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。また、本材料の抵抗温度係数は-0.5%であり、 $Va=5kV$ においても熱暴走はみられなかった。

【0189】また、このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Crは表面では酸化物であるが、Bは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化硼素を構成する窒素の原子濃度)/(硼素の原子濃度)が71～75%であった。

【0190】比抵抗 $13 \Omega m$ のスペーサについては、 $Va=2kV$ で熱暴走を起こし帯電防止膜が破壊され2kVを印加することができなかった。また、比抵抗が $8.4 \times 10^6 \Omega m$ と大きいスペーサについては、熱暴走はないものの、帯電防止の効果が弱く、電子ビームがスペーサに引き寄せられたためにスペーサ近傍の画像に乱れを生じた。

(実施例13) 実施例12と異なるのは、封着工程を窒素中ではなく大気中で封着した(その他の製造条件は実施例1の膜厚が240nm、比抵抗が $3.0 \times 10^3 \Omega m$ の製造条件と同様である。)。このときCrとB窒化

薄膜10cは膜厚がおおよそ190nmであり、比抵抗が $3.4 \times 10^3 \Omega m$ である。また、抵抗温度係数は-0.7%であった。組成比はCr/B=37at.%であった。

【0191】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0192】なお、高圧端子 Hv への印加電圧 Va は1kV～5kV、素子電極14、15間への印加電圧 Vf は14Vとした。

【0193】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかったが、スペーサ近傍の電子ビームが100～200 μm 曲げられわずかに画像の乱れが観察された。

【0194】抵抗値は組み込み前は $8.5 \times 10^8 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレートへの封着後は $4.3 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $9.7 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $9.6 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0195】このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Bは窒化物として存在する割合(窒化硼素を構成する窒素の原子濃度)/(硼素の原子濃度)が52～56%と低下しており、酸化物の割合が増加していた。このことから、スペーサ10のCrとB窒化膜のBの窒化物としての割合が低下して酸化物の割合が増加すると、スペーサの帯電が起こり電子軌道に影響を及ぼすことを示している。

【0196】なお、硼素の表面窒化率(窒化硼素を構成する窒素の原子濃度)/(硼素の原子濃度)が低下しても、電子ビームのずれが実用上問題とならない範囲であればよい。

(実施例14) 実施例12と異なるのは、スペーサ10のCrとB窒化膜をスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとBNのターゲットを同時スパッタする時に、基板を250℃に加熱することにより成膜したと、その後の封着工程を窒素中ではなく大気中で封着した(その他の製造条件は実施例12の膜厚が240nm、比抵抗が $3.0 \times 10^3 \Omega m$ の製造条件と同様である。)。なお、基板の加熱温度は100℃～450℃が望ましい。このときCrとB窒化薄膜10cは膜厚がおおよそ220nmであり、比抵抗が $2.7 \times 10^3 \Omega m$ である。また、抵抗温度係数は-0.5%であった。組成比はCr/B=35at.%とした。

【0197】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0198】なお、高圧端子 Hv への印加電圧 Va は1kV～5kV、素子電極14、15間への印加電圧 Vf は14Vとした。

【0199】スペーサを組み込み前、フェースプレート

への封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は組み込み前は $5.8 \times 10^8 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレートへの封着後は $2.1 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $8.4 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $8.8 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0200】また、スペーサ10のリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微少部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。このときスペーサ10に近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0201】このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Crは表面では酸化物であり、Bは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化硼素を構成する窒素の原子濃度)/(硼素の原子濃度)が73%であった。このことから、スペーサ10のCrとB窒化膜をスパッタで成膜する時に、基板を250℃に加熱することによりその後の封着工程を大気中で行っても硼素の窒化率を低下させることはないことを示している。封着工程を大気中で行えることは、製造コストを低減できるメリットがある。

(実施例15)実施例14と異なるのは、スペーサ10のCrとB窒化膜をスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとBNのターゲットを同時スパッタする時に、基板にRFバイアスを数十W印加することにより成膜した。詳述すると、 $Ar=0.093 \text{ Pa}$ 、 $N_2=0.040 \text{ Pa}$ 、 $Cr=32 \text{ W}$ 、 $BN=600 \text{ W (RF)}$ 、基板 50 W (RF) である。なお、バイアスはBN投入電力の0.5%~20%とすることが望ましい。その後の封着工程では、同様に大気中で封着した。このときCrとB窒化薄膜10cは膜厚がおおよそ200nmであり、比抵抗が $2.2 \times 10^3 \Omega \text{ m}$ である。また、抵抗温度係数は-0.4%であった。組成比は $Cr/B=34 \text{ at. \%}$ とした。

【0202】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0203】なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV~5kV、素子電極14, 15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0204】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したと

ころ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は組み込み前は $5.2 \times 10^8 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレートへの封着後は $1.9 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $7.9 \times 10^8 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $8.3 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0205】また、スペーサ10のリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微少部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。このときスペーサ10に近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0206】このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Crは表面では酸化物であり、Bは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化硼素を構成する窒素の原子濃度)/(硼素の原子濃度)が83%であった。このことから、スペーサ10のCrとB窒化膜をスパッタで成膜する時に、基板にRFバイアスを印加することによって、その後の封着工程を大気中で行っても硼素の窒化率を低下させることはないことを示している。

(実施例16)実施例12と異なるのはスペーサ10のCrとB窒化膜10cの代わりとしてTaとBの化合物膜を用いた。成膜方法については実施例12と同様で、 $Ar=0.093 \text{ Pa}$ 、 $N_2=0.040 \text{ Pa}$ 、 $Ta=180 \text{ W}$ 、 $BN=600 \text{ W (RF)}$ である。このときTaとB窒化薄膜10cは膜厚がおおよそ195nmであり、比抵抗が $5.7 \times 10^3 \Omega \text{ m}$ である。また、抵抗温度係数は-0.3%であった。組成比は $Ta/B=67 \text{ at. \%}$ とした。

【0207】上記スペーサ10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0208】なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV~5kV、素子電極14, 15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0209】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は組み込み前は $1.4 \times 10^9 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレートへの封着後は $6.7 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $2.1 \times 10^9 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $2.3 \times 10^9 \Omega$ であった。

【0210】また、スペーサ10のリアプレート近傍からフェースプレート近傍まで各微少部分の抵抗値を測定

したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。このときスペーサ10に近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0211】また、このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Tiは表面では酸化物であり、Bは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化硼素を構成する窒素の原子濃度)/(硼素の原子濃度)が78~83%であった。

(実施例17) 実施例12のCrとB窒化膜に代わり、TiとB窒化膜を用いた。成膜方法については実施例12と同様で、 $Ar=0.093Pa/N_2=0.040Pa$ 、 $Ti=50W$ 、 $120W$ 、 $BN=600W(RF)$ である。このときTiとB窒化薄膜10cは(1)膜厚がおおよそ110nm、比抵抗が $2.6 \times 10^3 \Omega m$ 、および(2)膜厚90nm、比抵抗 $4.6 \times 10^5 \Omega m$ の2種である。抵抗温度係数は-0.4%であった。組成比は(1)Ti/B=59at. %、(2)Ti/B=17at. %とした。

【0212】上記スペーサ10を用いた画像形成装置において、各電子放出素子1には、容器外端子Dx1~Dxm、Dy1~Dynを通じ、走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子Hvを通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜7に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。

【0213】なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV~5kV、素子電極14、15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0214】スペーサを組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等の各工程でその抵抗値を計測したところ全行程を通じて増加したものの極端な抵抗値の変動が見られなかった。抵抗値は、上記(1)の条件のスペーサが組み込み前は $1.1 \times 10^9 \Omega$ 、フェースプレート・リアプレートへの封着後は $6.4 \times 10^8 \Omega$ 、真空排気後は $2.5 \times 10^9 \Omega$ 、素子電極通電処理後は $2.7 \times 10^9 \Omega$ であり、また、上記(2)の条件のスペーサが組み込み前は $2.4 \times 10^{11} \Omega$ 、フェースプレート・リアプレートへの封着後は $1.1 \times 10^{11} \Omega$ 、真空排気後は $2.9 \times 10^{11} \Omega$ 、素子電極通電処理後は $3.1 \times 10^{11} \Omega$ である。

【0215】スペーサ10についてリアプレート近傍か

らフェースプレート近傍まで各微少部分の抵抗値を測定したところ全組立工程を通過した後も場所による抵抗値の違いは生じず、膜全体が均一な抵抗値を持っていた。

2. $6 \times 10^3 \Omega m$ のスペーサに対してはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電も起こっていないことを示している。

【0216】また、このスペーサをとりはずしてXPS(X線光電子分光装置)により表面分析したところ、Tiは表面では酸化物であるが、Bは窒化物と酸化物が混在しており、窒化物として存在する割合(窒化硼素を構成する窒素の原子濃度)/(化合物全体の硼素の原子濃度)が73~79%であった。

【0217】一方、比抵抗が大きいスペーサ(比抵抗 $4.6 \times 10^5 \Omega m$)ではスペーサ近傍の電子ビームが曲げられわずかに画像の乱れが観察された。

(実施例18) スペーサ10は清浄化したソーダライムガラスからなる絶縁性基材10a(高さ3.8mm、板厚200 μm 、長さ20mm)上に、Naブロック層として窒化シリコン膜を0.5 μm 成膜し、その上にTiとAl窒化膜10cを真空成膜法により形成し成膜した。

【0218】本実施例で用いたTiとAl窒化膜は実施例1のスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でTiとAlのターゲットを同時スパッタすることにより成膜した。

【0219】成膜室41にアルゴンと窒素を分圧をそれぞれ0.5Paと0.2Paで導入し、ターゲットとスペーサ基板間に高周波電圧を印加して放電を起こしスパッタを行う。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の調整を行い、最適の抵抗値を得た。作成したTiとAl窒化膜は次の二種である。

(1) Alターゲットに500W、Tiターゲットに120Wを投入し、15分成膜した。膜厚は150nm、比抵抗は $5.2 \times 10^3 \Omega m$ である。

(2) Alターゲットに500W、Tiターゲットに80Wを投入し、20分成膜した。膜厚は210nm、比抵抗は $1.4 \times 10^5 \Omega m$ である。

【0220】また、スペーサ10は、X方向配線及びメタルバックとの電気的接続を確実にするためにその接続部にAlによる電極11を設けた。この電極11はX方向配線からフェースプレートに向かって50 μm 、メタルバックからリアプレートに向かって300 μm の範囲で外囲器8内に露出するスペーサ10の4面を完全に被覆した。

【0221】TiとAl窒化膜10cを成膜したスペーサ10を大気中、430℃で1時間加熱することによりTiとAl窒化膜の表面をTiとAl酸化物10dに変化した。二次イ

オン質量分析 (SIMS) の結果、酸化物膜の厚みはおよそ 25nm であった。

【0222】その後、電子源1の3.8mm上方にフェースプレート7を支持棒3を介し配置し、リアプレート2、フェースプレート7、支持棒3及びスペーサ10の接合部を固定した。スペーサはX方向配線9上に等間隔に固定した。スペーサ10はフェースプレート7側では黒色体5b(線幅300 μ m)上に、Auを被覆シリカ球を含有した導電性フリットガラス19を用いることにより、帯電防止膜とフェースプレートとの導通を確保した。なお、メタルバックとスペーサとが当接する領域においてはメタルバックの一部を除去した。

【0223】リアプレート2と支持棒3の接合部及びフェースプレート7と支持棒3の接合部はフリットガラス(不図示)を塗布し、大気中で420℃で10分以上焼成することで封着した。

【0224】以上のようにして完成した外囲器8内の雰囲気は排気管を通じ真空ポンプにて排気し、十分低い圧力に達した後、容器外端子Dx1~DxmとDy1~Dymを通じ電子放出素子1の素子電極14、15間に電圧を印加し、導電性薄膜16を通电処理(フォーミング処理)することにより電子放出部17を形成した。フォーミング処理は、図7に示した波形の電圧を印加することにより行った。

【0225】次に排気管を通してアセトン0.133Paの

圧力となるように真空容器に導入し、容器外端子Dx~DxmとDy1~Dymに電圧パルスを定期的に印加することにより、炭素、あるいは炭素化合物を堆積する通電活性化処理を行った。通電活性化は図8に示すような波形を印加することにより行った。

【0226】次に、容器全体を200℃に加熱しつつ10時間真空排気した後、 10^{-4} Pa程度の圧力で、排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器8の封止を行った。

【0227】最後に、封止後の圧力を維持するために、ゲッター処理を行った。

【0228】以上のように完成した画像形成装置において、各電子放出素子1には、容器外端子Dx1~Dxm、Dy1~Dymを通じ走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子Hvを通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜5に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。なお、高圧端子Hvへの印加電圧V_{af}は1~5kV、素子電極14、15間への印加電圧V_{ff}は14Vとした。

【0229】スペーサ10についてその抵抗値および性能を表2に示す。

【0230】

【表2】

	下地層				表面層		抵抗値(Ω)	画質
	材質	遷移金属組成	厚み(nm)	比抵抗(Ω m)	材質	厚み(nm)		
実施例18	Ti-Al-N	28	125	5.2×10^3	Ti-Al-O	25	3.8×10^3	正常
	Ti-Al-N	21	185	1.4×10^3	Ti-Al-O	25	7.0×10^{10}	ビーム曲がりあり
実施例19	Ti-Al-N	27	60	7.6×10^3	酸化Ni	10	8.4×10^3	正常
実施例20	Cr-Al-N	7	107	2.2×10^3	Cr-Al-O	23	1.8×10^3	正常
	Cr-Al-N	6	181	1.5×10^4	Cr-Al-O	19	8.3×10^3	正常
実施例21	Cr-Al-N	7	125	6.5×10^3	Cr-Al-O	35	4.8×10^3	正常
実施例22	Cr-Al-N	7	200	6.5×10^3	酸化Cr	7	2.8×10^3	正常
実施例23	Ta-Al-N	38	130	4.4×10^4	Ta-Al-O	30	3.2×10^{10}	少し曲がりあり
実施例24	Ta-Al-N	38	160	2.9×10^4	酸化銅	20	9.7×10^3	正常
比較例	酸化Cr	—	50	4.2×10^3	なし		8.0×10^3	少し曲がりあり

組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通电処理後等各工程で計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。このことはTiとAl窒化膜上に酸化膜を形成したものが非常に安定であり、帯電防止膜として適していることを示している。図17は各工程での抵

抗変化を示す特性図である(図中黒丸)。

【0231】比抵抗 $10^3 \Omega$ mオーダーのスペーサについてはスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置

しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電もおこっていないことを示している。また、本材料の抵抗温度係数は-0.4%であり、 $V_a=5kV$ においても熱暴走はみられなかった。

【0232】比抵抗 $1.0^5 \Omega m$ オーダーのスペーサを組込んだ画像形成装置は熱暴走はないものの、帯電防止の効果が弱く、電子ビームがスペーサに引き寄せられたためにスペーサ近傍の画像に乱れが認められた。

(実施例19) 帯電防止膜下地層として比抵抗 $7.6 \times 10^3 \Omega m$ 、膜厚60nmのTiとAl窒化膜を実施例1と同様に形成したのち、この上に表面層として酸化Ni膜を10nm形成した。なお、TiとAl窒化膜は、図14のスパッタ装置を用い、Tiターゲットに110Wを投入した以外は製造条件を同じにして、6分形成した。酸化Ni膜は1Paのアルゴン中で酸化ニッケルのターゲットに200Wを投入してスパッタ蒸着した。

【0233】このようにして作製したスペーサを実施例18と同様な方法により表面伝導型電子源を有する画像形成装置に組込んだ。

【0234】本画像形成装置は $V_a=5kV$ においても熱暴走なく、画像の乱れも観察されなかった。また、表示装置組立中の抵抗変化は20%以内であった。

(実施例20) 実施例18のTiとAl窒化膜に代わり、CrとAl窒化膜を用いた。本実施例で用いたCrとAl窒化膜はスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でCrとAlのターゲットを同時スパッタすることにより成膜した。スパッタ装置については図14の装置を用いた。成膜室41にアルゴンと窒素を分圧をそれぞれ0.5Paと0.2Paで導入し、ターゲットとスペーサ基板間に高周波電圧を印加して放電を起こしスパッタを行う。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の調整を行い、最適の抵抗値を得た。作成したCrとAl窒化膜は次の二種である。これらの膜の抵抗温度係数は-0.3%であった。

(1) Alターゲットに500W、Crターゲットに12Wを投入し、12分形成した。膜厚はおおよそ130nm、比抵抗は $2.2 \times 10^3 \Omega m$ である。

(2) Alターゲットに500W、Crターゲットに10Wを投入し、20分形成した。膜厚は200nm、比抵抗は $1.5 \times 10^4 \Omega m$ である。

【0235】上記スペーサ10を用いた画像形成装置において、各電子放出素子1には、容器外端子Dx1~Dxm, Dy1~Dymを通じ、走査信号及び変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック6には、高圧端子Hvを通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜7に電子を衝突させ、蛍光体を励起・発光させることで画像を表示した。

【0236】なお、高圧端子Hvへの印加電圧 V_h は1kV~5kV、素子電極14, 15間への印加電圧 V_f は14Vとした。

【0237】スペーサの抵抗値を組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等各工程で計測したところ全行程を通じて若干増加したものの極端な抵抗値の変動が見られなかった。

【0238】表示装置製造と同様の工程を経験したCr-Al窒化膜はSIMS分析により表面にはそれぞれ23、19nmのCr-Al酸化物膜10dが形成されたことが確認された。

【0239】いずれの画像形成装置もスペーサに近い位置にある電子放出素子1からの放出電子による発光スポットも含め、二次元上に等間隔の発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことはスペーサ10を設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生せず、スペーサ10の帯電もおこっていないことを示している。

(実施例21) 窒化シリコン膜付きガラス基板に130nmCrとAlの窒化膜を形成したのに引き続き、実施例20における比抵抗が $2.2 \times 10^3 \Omega m$ のと同じ成膜条件で、Crターゲットへの供給電力を徐々に増加しながら180Wまで1分で厚み160nmのCr-Al窒化膜を形成した。この際、最表面のAl/Cr組成比がほぼ1となるようにそれぞれの電力を制御した。

【0240】このように作製したスペーサを大気中450℃で1時間熱処理した。この熱処理により厚み35nmのCr-Al酸化物の表面層が形成された。このスペーサを用いて実施例1と同様にして画像形成装置を作製した。

【0241】本表示装置も $V_a=5kV$ にて乱れのない良好な画像を再現することができた。図18は各工程での抵抗変化を示す特性図であり(図中黒丸)、本実施例でも極端な抵抗変化はなかった。

(実施例22) 実施例20と同じ基板、装置を用い、比抵抗が $6.5 \times 10^3 \Omega m$ のCr-Al窒化膜を200nm成膜したのち、これを下地層としこの上に酸化Cr膜を7nm蒸着した。酸化Cr膜の形成には酸化Crを蒸着源とし、電子ビーム蒸着法を使用した。なお、CrとAl窒化膜は、図14のスパッタ装置を用い、Crターゲットに11Wを投入した以外は製造条件を同じにして、20分形成した。酸化Cr膜は毎分1.2nmの速度で堆積した。

【0242】このスペーサを組込んだ画像形成装置も $V_a=5kV$ にて良好な画像を再現した。

(実施例23) 実施例18と異なり、スペーサ10のTiとAl窒化膜10bの代わりとしてTaとAlの化合物膜を用いた。本実施例で用いたTaとAl窒化膜はスパッタリング装置を用いてアルゴンと窒素混合雰囲気中でTaとAlのターゲットを同時スパッタすることにより成膜した。スパッタ装置は図14のものを用いた。成膜室41にアルゴンと窒素を分圧をそれぞれ0.5Paと0.2Paで導入し、ターゲットとスペーサ基板間に高周波電圧を印加して放電を起こしスパッタを行う。それぞれのターゲットにかかる電力を変化することにより組成の

調整を行い、最適の抵抗値を得た。作成したTaとAl窒化膜は、Alターゲットに500W、Taターゲットに135Wを投入し、14分成膜した。膜厚はおおよそ160nm、比抵抗は $4.4 \times 10^4 \Omega \text{m}$ である。また、抵抗温度係数は-0.04%であった。これを大気中450℃、1時間熱処理し、厚み30nmのTa-Al酸化物の表面層と厚み130nmのTa-Al窒化膜の下地層が形成された。

【0243】上記スペーサー10を用いた画像形成装置を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

【0244】なお、高圧端子Hvへの印加電圧Vaは1kV～5kV、素子電極14、15間への印加電圧Vfは14Vとした。

【0245】スペーサ抵抗値を組み込み前、フェースプレートへの封着後、リアプレートへの封着後、真空排気後、素子電極通電処理後等各工程で計測したところ全行程を通じてほとんど抵抗値の変動が見られなかった。

【0246】本画像値表示装置はVa=5kV印加において熱暴走はみられなかったが、スペーサ近傍で走査線間隔の1/5本分の電子の曲がり観測されたが良好なカラー画像表示ができた。

【0247】図18は各工程での抵抗変化を示す特性図であり（図中白丸）、本実施例でも極端な抵抗変化はなかった。

（実施例24）実施例23の酸化処理にかえて表面層として酸化銅を20nm電子ビーム蒸着法により形成した。その結果、下地層として160nmのTa-Al窒化膜と表面層として20nmの酸化銅膜のスペーサを作製した。Ta-Al窒化膜の比抵抗は $2.9 \times 10^4 \Omega \text{m}$ であった。

【0248】このスペーサを用いて作製した画像形成装置はVa=5kVにおいて画像のひずみがなく良好な画像を再現した。

（比較例）比較例として上記実施例と同様な方法で帯電防止膜に酸化クロムを用いたところ図17（図中の白丸）に示すようにスペーサの抵抗値が大きく変動した。本比較例の酸化クロムの厚みは50nmであり、実施例22と同様に電子ビーム蒸着法により作製した。このように酸化クロム膜はディスプレイ作製工程中に抵抗値が大きく変化し、その変化量が一定でないため、工程終了後の抵抗のバラツキが大きくなり制御性に乏しい。すなわち、同一ロットのスペーサも倍以上のバラツキがあり、ロット間のバラツキは1桁以上である。また、酸化クロム膜は膜全体が均一に抵抗変化せず、抵抗値に場所ムラを生ずるため、スペーサ近傍で電界の歪みを生じてしまう。このために、スペーサの抵抗値は好ましい範囲にあるにも拘らず電子ビームの軌道にずれをもたらし、これが画像のひずみとなる。

（実施例25）本実施例では電子放出素子として冷陰極電子放出素子の一種である電界放出素子を用いた。

【0249】図19は本実施例の画像形成装置のスペーサと電子源部分を中心とした断面模式図である。図19において、62はリアプレート、63はフェースプレ

ート、61は陰極、66はゲート電極、67はゲート／陰極間の絶縁層、68は収束電極、64は蛍光体、69は収束電極／ゲート電極間の絶縁層、70は陰極配線である。65はスペーサであり、絶縁性基体にタングステンとアルミニウム窒素化合物膜がスパッタ法で被覆されている。

【0250】電子放出素子は、陰極61の先端とゲート電極66間に大きな電界を印加し、陰極61の先端より電子を放出するものである。ゲート電極66は、複数の陰極からの放出電子が通過できるように、電子通過口が設けられている。更に、ゲート電極口を通過した電子は、収束電極68によって収束され、フェースプレート63に設けられた陽極の電界で加速され、陰極に対応する蛍光体の絵素に衝突し、発光表示するものである。尚、複数のゲート電極68と複数の陰極配線70は、単純マトリクス状に配置され、入力された入力信号によって、該当する陰極が選択され、選択された陰極より電子が放出される。

【0251】陰極、ゲート電極、収束電極、陰極配線等は公知の方法により作製され、陰極材料はMoである。スペーサ基体は長さ20mm、はば1.2mm、厚み0.2mmの青板ガラスであり、その表面に実施例5と同様の方法によりタングステンとアルミニウムの窒素化合物膜を150nmの厚み形成した。スペーサ65は収束電極68に導電性フリットにより接着した。スペーサ65の収束電極あるいは蛍光体との接触部には接触抵抗を低くするためにアルミニウムの蒸着膜がそれぞれ100μmの領域に形成されている。

【0252】本実施例におけるタングステンとアルミニウムの窒素化合物膜の成膜後の比抵抗は $2.2 \times 10^4 \Omega \text{m}$ であり、スペーサの抵抗値は $3.7 \times 10^9 \Omega$ であった。

【0253】このスペーサを接着したリアプレート62と蛍光体64を形成したフェースプレート63を位置合わせをし不図示の支持枠を介してフリットガラスにより窒素雰囲気中で封着し、気密容器を作製した。この気密容器内を排気管より真空排気しつつ、250℃、10時間のベーキング処理をした。その後、 10^{-5}Pa まで排気し、排気管をガスバーナーで溶着することにより気密容器を封止した。最後に封止後の真空度を維持するため、高周波加熱法でゲッタ処理を行った。

【0254】以上のように作製した画像形成装置において、陰極61に容器外端子を通じ、不図示の信号発生手段により信号を印加することにより電子放出させ、フェースプレートに形成されている透明電極に印加された高電圧により蛍光体64に電子を照射することで、画像を表示した。

【0255】スペーサの抵抗値は画像形成装置の作製工程後で $4.2 \times 10^9 \Omega$ と安定であり、スペーサ近傍の電子ビームのずれも認められなかった。

【0256】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の帯電防止膜によれば、酸素等の雰囲気でも抵抗値の変動が小さく、高抵抗化する場合でも島状としたり極めて薄膜化する必要がないので、安定性、再現性の優れた帯電防止膜を形成することができる。また、高融点で、硬度が高いので安定性に優れた長所も有している。さらに、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化硼素は絶縁体で、遷移金属窒化物は良導電体なので、組成を調整することで任意の比抵抗値を得ることができる。本発明の帯電防止膜は本願の実施形態等で述べた装置の他、CRT、あるいは放電管等の電子管等に用いることができ、その他にも電荷の帯電が問題となる用途に広く用いることができる。

【0257】また本発明の画像形成装置によれば、素子基板とフェースプレート間に配置された絶縁性部材表面に、遷移金属と、アルミニウム、珪素、あるいは硼素との窒化合物物膜を帯電防止膜として用いることで、組立工程中に抵抗値の変化がほとんど起こらず、安定した抵抗値を得ることができる。これによりスペーサ近傍でのビームの電位の乱れは抑止され、ビームが蛍光体に衝突する位置と、本来発光すべき蛍光体との位置ずれの発生が防止され、輝度損失を防ぐことができ鮮明な画像表示が可能となった。

【0258】また、スペーサを基材表面上記窒素化合物物膜とさらに酸化物膜が被覆されたスペーサとすることで、組立工程中に抵抗値の変化がほとんど起こらず、安定した値が得られた。また、酸化雰囲気中のみで封止を行なうことができるので、より工程が簡易化された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置のスペーサ近傍の概略断面図である。

【図2】本発明の実施形態例である画像形成装置の、表示パネルの一部を切り欠いて示した斜視図である。

【図3】本発明で用いたスペーサの断面模式図である。

【図4】表示パネルのフェースプレートの蛍光体配列を例示した平面図である。

【図5】マルチ電子ビーム源の基板の平面図及び断面図である。

【図6】平面型表面伝導型電子放出素子の形成工程図である。

【図7】電子ビーム源のフォーミング形成印加パルス波形成図である。

【図8】通電活性化工程の印加パルス波形成図である。

【図9】垂直型表面伝導型電子放出素子の断面図である。

【図10】表面伝導型電子放出素子の電流電圧特性の模式図である。

【図11】単純マトリクス配線図である。

【図12】平面型表面伝導型電子放出素子の断面図である。

【図13】アルミ遷移金属窒化膜の比抵抗の組成(M: 遷移金属/A1)依存性を示す図である。

【図14】スパッタ装置の概略的構成図である。

【図15】多数の微小な電子源を使用したディスプレイの断面模式図である。

【図16】本発明で用いるスペーサの他の形態を示す斜視図である。

【図17】ディスプレイ作製工程中でのスペーサ抵抗値変化を示す特性図である。

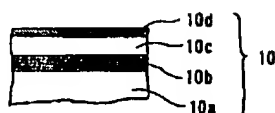
【図18】ディスプレイ作製工程中でのスペーサ抵抗値変化を示す特性図である。

【図19】実施例25の画像形成装置のスペーサと電子源部分を中心とした断面模式図である。

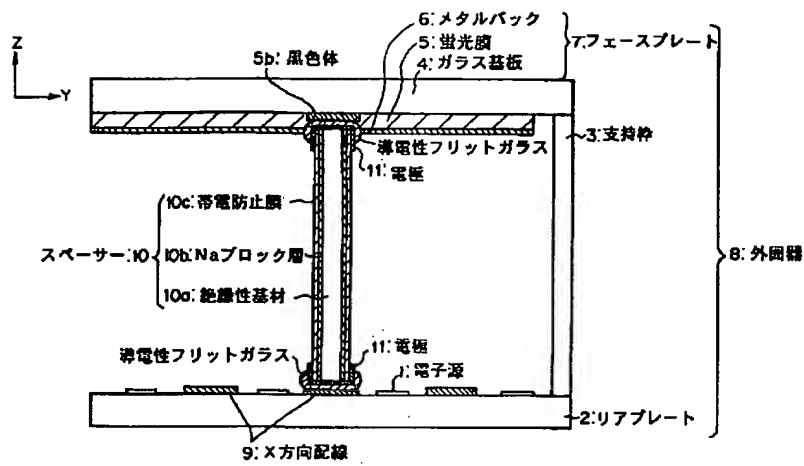
【符号の説明】

- 1 電子源（電子放出素子）
- 2 リアプレート
- 3 側壁（支持枠）
- 4 ガラス基板
- 5 蛍光膜
- 6 メタルバック
- 7 フェースプレート
- 8 外囲器
- 9 X方向配線
- 10 スペーサ
- 10a 絶縁性基材
- 10b Naブロック層
- 10c 帯電防止膜
- 11 良導電性の電極
- 12 Y方向配線
- 13 基板

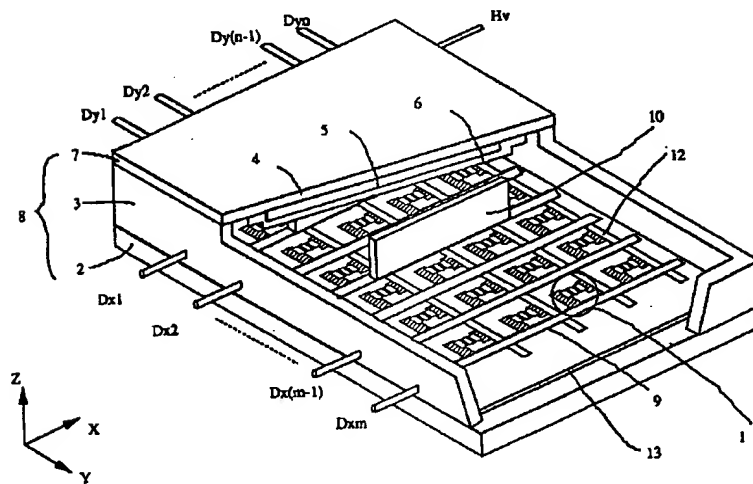
【図3】



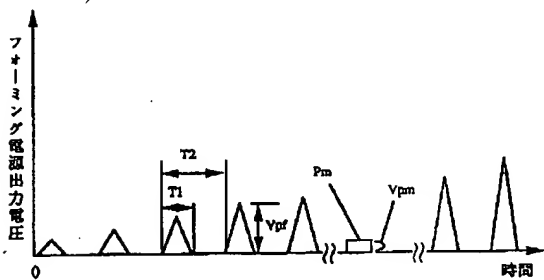
【図1】



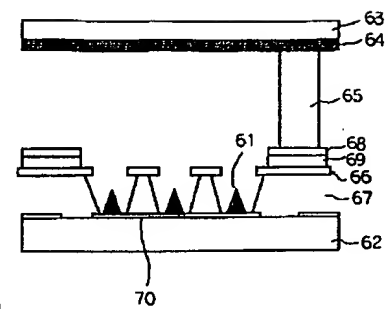
【図2】



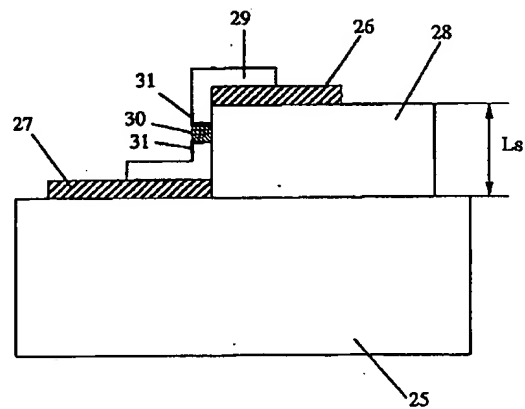
【図7】



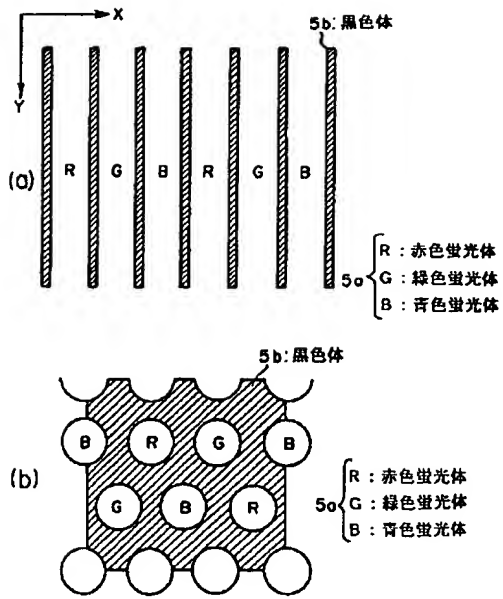
【図19】



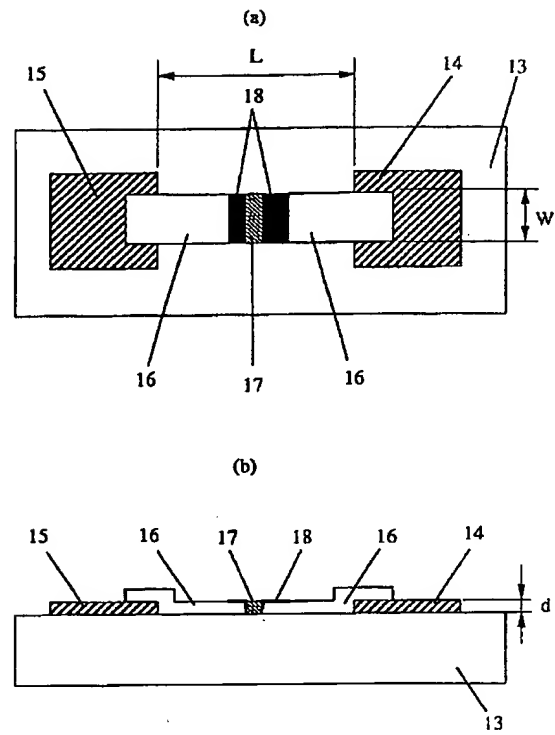
【図9】



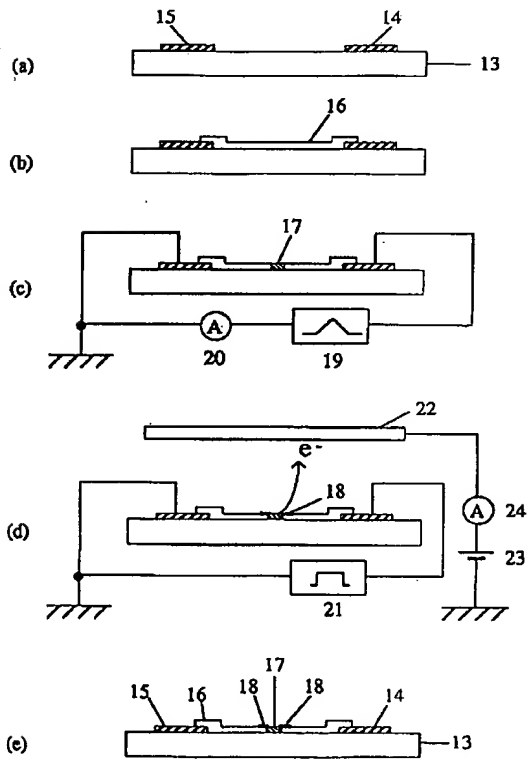
【圖4】



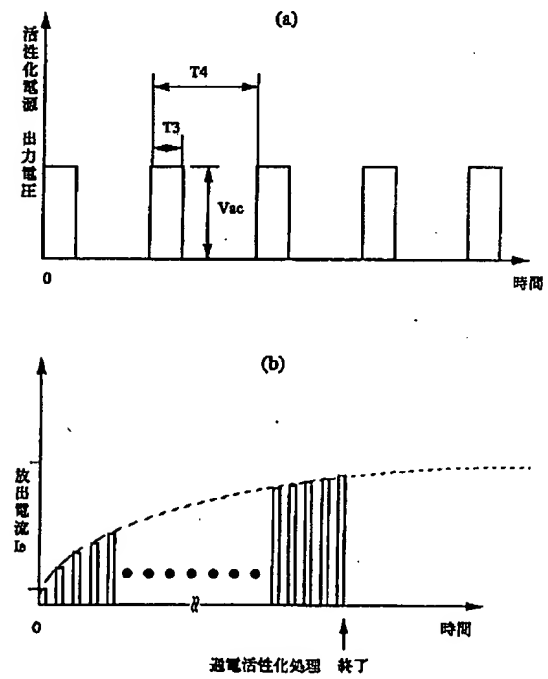
【圖5】



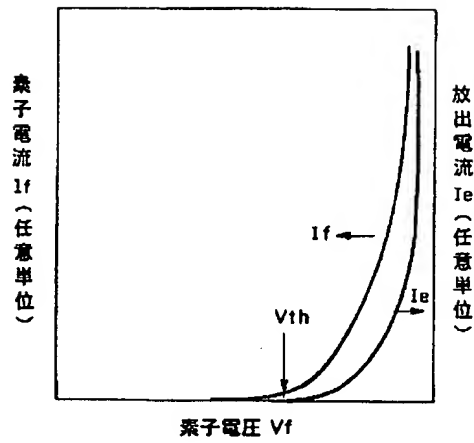
【圖6】



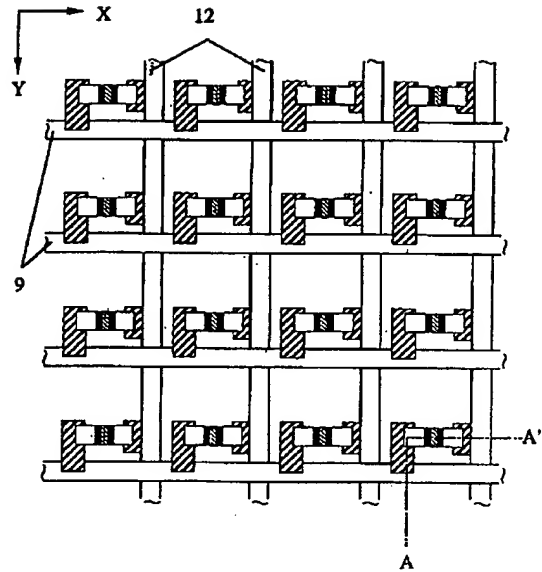
【圖8】



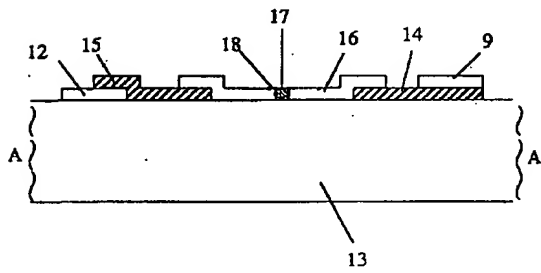
【図10】



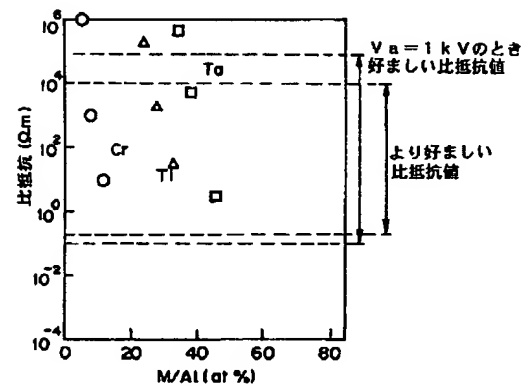
【図11】



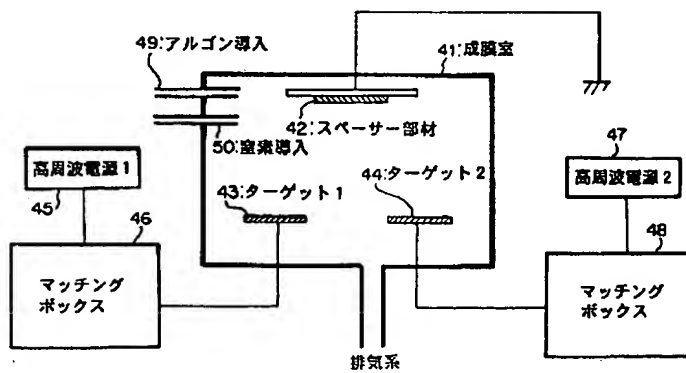
【図12】



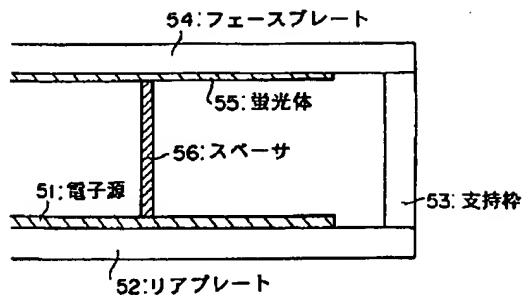
【図13】



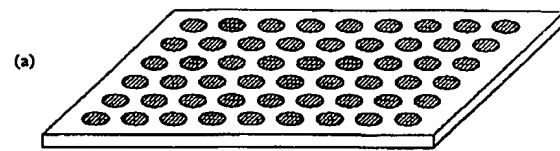
【図14】



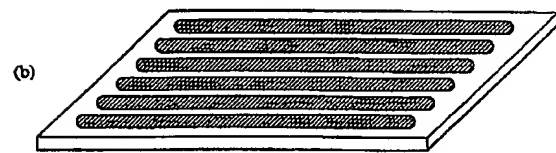
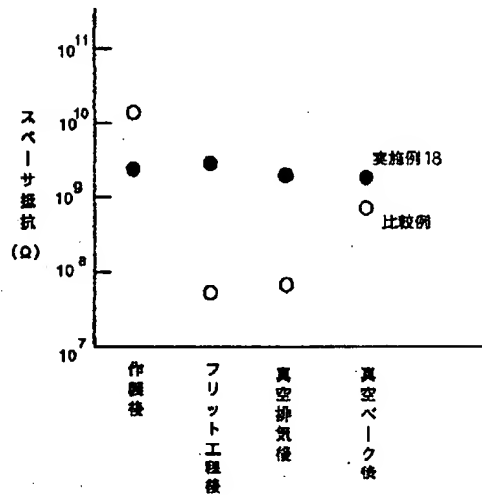
【図15】



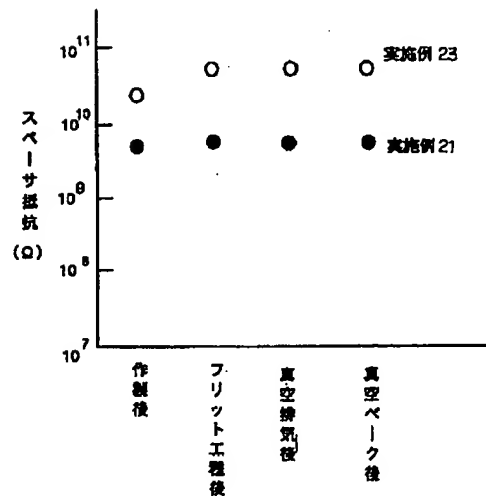
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平9-88515

(32)優先日 平9(1997)4月7日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 岡村 好真

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 黒田 和生

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 日下 貴生

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内